

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 AVRIL 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 30 mars 1953, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **JEAN LERAY** pour occuper, dans la Section de Mécanique, la place vacante par le décès de M. *Ernest Vessiot*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **JEAN LERAY** prend place parmi ses Confrères.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation de la Mécanique ondulatoire à l'aide d'ondes à région singulière.* Note de M. **LOUIS DE BROGLIE**.

L'auteur précise la forme que doivent avoir les ondes à région singulière envisagées par sa théorie de la double solution. Il montre que l'image ainsi obtenue est la conséquence naturelle des idées qui l'avaient guidé lors de la découverte de la Mécanique ondulatoire.

Nous rappellerons que dans notre théorie de la double solution ⁽¹⁾, on admet que, quand la Mécanique ondulatoire usuelle décrit un corpuscule dans l'espace à trois dimensions à l'aide d'une onde continue

$$\Psi = a(x, y, z, t) e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi(x, y, z, t)},$$

on devrait employer pour décrire vraiment la réalité physique une onde à singularité

$$u = f(x, y, z, t) e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi(x, y, z, t)}$$

où f comporte une petite région singulière en général mobile et où φ est la

⁽¹⁾ *Journ. de Phys.*, 6^e série, 8, mai 1927, p. 225.

même fonction de phase que dans Ψ . On montre alors que le mouvement de la région singulière est donné par la « formule du guidage »

$$(1) \quad \vec{v} = - \frac{c^2}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \text{grad } \varphi$$

qui, pour les vitesses faibles par rapport à c , se réduit à $\vec{v} = - (1/m) \vec{\text{grad}} \varphi$. De plus, conformément à l'interprétation usuelle, il paraît légitime de considérer la quantité $a^2 = |\Psi|^2$ comme donnant la probabilité de présence de la singularité en chaque point et à chaque instant. Ainsi la réalité physique serait décrite par l'onde u , l'onde Ψ n'étant qu'une onde fictive servant à l'évaluation des probabilités

Rappelons aussi ⁽²⁾ que, alors que Ψ obéit partout à l'équation d'ondes linéaire de la Mécanique ondulatoire, u n'obéit sans doute à cette équation qu'en dehors de sa région singulière et dans cette région où elle prend des valeurs très élevées, elle doit obéir à une équation non-linéaire.

On est alors à se poser la question suivante. Considérons un système quantifié formé d'un seul corpuscule. La Mécanique ondulatoire usuelle le décrit à l'aide d'une fonction Ψ : elle définit les valeurs propres E_n de l'énergie et les fonctions propres correspondantes

$$\Psi_n = a_n(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{h} \chi_n(x, y, z)} e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t}$$

La fonction a_n qui est normée à l'unité doit être nulle aux limites du domaine D correspondant au problème envisagé. Si l'on admet que dans un état stationnaire, la réalité physique est décrite par une onde

$$u = f(xyzt) e^{\frac{2\pi i}{h} \chi(xyz)} e^{\frac{2\pi i}{h} E t},$$

la question est de savoir pourquoi E est nécessairement égal à l'un des E_n . Pour le comprendre, nous pouvons, comme l'a suggéré M. Vigier, décomposer u en une partie singulière u_0 qui serait très grande dans la région singulière et très petite en dehors, et une partie régulière $v(xyzt)$ qui obéirait partout à l'équation d'ondes linéaire. Si nous admettons que v s'annule aux limites du domaine D , nous pourrions écrire un développement de la forme $v = \sum_n d_n \Psi_n$ avec des coefficients d_n constants.

Nous devons alors écrire

$$(2) \quad u = u_0 + \sum_n d_n \Psi_n$$

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 265.

Cette relation devant être valable en tout point à tout instant, nous en déduisons

$$(3) \quad d_n = 0 \quad \text{pour } n \neq m, \quad E = E_0 = E_m, \quad \chi = \chi_0 = \chi_m, \quad u = u_0 + d_m \Psi_m.$$

d_m est un coefficient bien déterminé et non soumis à la condition de normalisation $|d_m| = 1$, puisque u est une réalité physique. En dehors de la région singulière, on a sensiblement $u = v = d_m \Psi_m$.

Il ne faut surtout pas confondre la fonction Ψ_m arbitraire normée à l'unité qui est une représentation statistique fictive du $m^{\text{ième}}$ état stationnaire avec la partie régulière $v = d_m \Psi_m$ de l'onde u qui a une valeur physique bien déterminée. La fonction Ψ n'est pas une réalité physique, mais comme v est proportionnelle à $\Psi = \Psi_m$, une confusion peut facilement s'introduire ici. Dans le cas d'un système de corpuscules, au contraire, l'onde Ψ est définie dans l'espace de configuration visiblement fictif alors que les ondes u doivent être définies dans l'espace physique : on ne peut plus méconnaître alors la différence entre l'onde u description réelle des corpuscules et l'onde Ψ normée à caractère statistique et purement fictif.

Passons maintenant au cas plus général d'un corpuscule dans un état non stationnaire. Son onde Ψ sera de la forme

$$\Psi = \sum_n c_n a_n(xy z) e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi_n(xy z)}$$

avec la condition de normalisation $\sum_n |c_n|^2 = 1$. Ce qui précède nous conduit à penser que la fonction v doit ici avoir la forme $v = K \Psi$ où K est une constante à signification physique ayant une valeur bien définie. Si nous posons

$$u = f e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi}, \quad u_0 = f_0 e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi_0}, \quad \Psi = e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi}$$

où les amplitudes et les phases sont fonctions de $xyz t$, nous devons avoir en tout point à tout instant.

$$(4) \quad f e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi} = f_0 e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi_0} + K a e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi}$$

et nous sommes conduit à poser $\varphi' = \varphi_0 = \varphi$. En dehors de la région singulière, on aura alors $u = K \Psi = K a e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi}$; l'onde u y sera un multiple bien défini de la fonction Ψ normée.

L'accord des phases qui est la clef de voûte de la théorie de la double solution doit donc toujours être réalisé pour que la fonction singulière u_0 puisse « engrener » avec la fonction régulière v qui lui sert de base. On peut considérer ce résultat comme le couronnement de l'idée fondamentale qui a été à la base de nos premières recherches sur la Mécanique ondulatoire suivant laquelle *le corpuscule est assimilable à une petite horloge qui se déplace dans une onde de manière à rester constamment en phase avec l'onde.*

Ces idées se transposent dans le cas d'une onde en propagation libre en se souvenant que seuls les trains d'onde limités ont une existence physique. Pour tous les genres de corpuscules, les phénomènes de diffraction et d'interférences trouvent alors leur explication. Par exemple dans le cas des photons, la partie régulière v de l'onde u est une onde lumineuse du type classique à amplitude bien définie. Au sein de cette onde glisse une très petite région singulière dont le mouvement est donné par la formule (1) seule capable d'assurer d'une façon permanente la concordance des phases entre la partie singulière de l'onde u et la partie régulière qui lui sert de support. Ce point de vue semble permettre d'expliquer le succès des prévisions de la théorie classique en les rendant compatibles avec l'existence de corpuscules *localisés*. L'onde Ψ normée qui est fictive n'intervient que pour exprimer les résultats statistiques des interférences et de la diffraction.

Pour l'électron de Dirac, comme la fonction d'onde Ψ a quatre composantes Ψ_k , on aura à considérer des développements de la forme

$$(5) \quad \Psi_k = \sum_n c_n \Psi_{n,k} \quad (k=1, 2, 3, 4)$$

$\Psi_{n,k}$ étant la k^e composante de la n^e fonction propre et les c_n ne dépendant pas de l'indice k . Après avoir posé $v_k = K \Psi_k = K a_k e^{(2\pi i/h)\varphi_k}$, on sera conduit à écrire avec des notations évidentes

$$(6) \quad f_k e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi'_k} = f_{0,k} e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_{0,k}} + K a_k e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_k}$$

et à en conclure que $\varphi'_k = \varphi_{0,k} = \varphi_k$ pour chaque valeur de k . En dehors de la région singulière, on aura sensiblement $u_k = K \Psi_k$, K ayant une valeur bien définie. Chaque composante u_k y est donc proportionnelle à la composante k de la fonction d'onde normée Ψ . En comparant avec une Note récente de M. Vigier ⁽³⁾, on verra que la singularité suit la ligne de courant de la théorie de Dirac, ce qui semble montrer l'exactitude de la manière dont il a effectué la transposition de la théorie de la double solution au cas de l'électron de Dirac.

Dans la rédaction de cette Note, j'ai beaucoup profité de mes conversations avec M. J. P. Vigier; il m'avait, en effet, signalé que la partie régulière de l'onde u lui paraissait devoir être proportionnelle à l'onde Ψ .

TRIBOÉLECTRICITÉ. — *Sur les propriétés triboélectriques du chlorure de polyvinyle.* Note (*) de MM. **EUGÈNE DARMOIS** et **ANDRÉ MARAIS**.

Dans diverses publications, il est paru des indications sur les propriétés électriques peu usuelles de certains tissus à base de chlorure de polyvinyle (C. P. V.). Ces affirmations nous ont semblé mériter une vérification.

(³) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1107.

(*) Séance du 8 avril 1953.

Ces tissus peuvent être en C. P. V. pur; on les fabrique, soit avec des fils continus, soit avec des fibres coupées. Le premier cas est celui des échantillons 5124 (satin) et 4452 (toile); le deuxième cas est celui de 1031 (toile) et 1011 (molleton).

On peut aussi mélanger au C. P. V. d'autres textiles naturels ou artificiels :

a. Mélange avec laine : 5328 (jersey), 1018 (toile);

b. Mélange avec coton : 1055 (peluche);

c. Mélange avec nylon (18 % environ) : 1048 (toile), 1049 (toile).

Nous avons également étudié la laine et la soie pures. Nous rendons compte seulement d'un certain nombre de nos expériences. Le C. P. V. pur s'électrise *toujours négativement* par frottement, quelle que soit la nature du frottoir (étouffe, main, métal, ébonite, etc.).

1. *Mesure de la densité superficielle sur un tissu.* — Celui-ci est frotté, soit à la main, soit avec un isolant genre bakélite; un prélèvement est fait sur un plan d'épreuve de 5 cm² environ. La charge est mesurée dans un cylindre de Faraday avec les précautions d'usage. Le tableau I donne, en unités E. S., la densité mesurée et le champ calculé par la formule $E = 2\pi\sigma$.

TABLEAU I.

Échantillon.	Composition.	σ .	$E = 2\pi\sigma$.
5124.....	C. P. V. continu	-10	63
4452.....	« «	-9,2	58
1031.....	Fibre C. P. V.	-10	63
1011.....	« «	-10,6	66,8
5328.....	50 Laine, 50 C. P. V.	-6,0	37,8
1018.....	75 Laine, 25 C. P. V.	-ε	-
1055.....	Poil C. P. V. fond coton.	-ε	-
1048.....	82 C. P. V., 18 Nylon.	-10	63
1049.....	82 C. P. V., 18 Nylon.	-9,9	62,4
Laine.....	Tissu de laine.	+6,6	41,6
Soie.....	Tissu de soie.	+11	69,3

On sait que le champ disruptif dans l'air, sous 1 atm, est environ 100 U.E.S. Le champ moyen au voisinage de l'échantillon est donc de l'ordre de grandeur du champ disruptif. La laine et la soie s'électrisent +. Les échantillons renfermant un peu de nylon ressemblent au C. P. V. pur. L'échantillon renfermant du coton ne s'électrise pas.

2. *Mesure de la densité linéaire sur un fil.* — On peut penser qu'il est difficile de frotter sur tous les fils d'un tissu. Nous avons donc tiré un certain nombre de fils des échantillons étudiés, frotté ces fils avec un peigne en bakelite, vérifié qu'on ne dépasse pas une certaine charge maximum sur un fil de longueur l . Cette charge correspond à l'établissement sur le fil d'une densité linéaire λ . Dans la limite des erreurs d'expérience, le champ $2\lambda/r$ (r , rayon du fil) est égal au champ disruptif. En comptant les fils du tissu correspondant à un

carré de 3×3 cm, on peut avoir une idée de la longueur du fil frotté. En admettant que ce fil acquière la charge maximum, on peut calculer σ et de nouveau $E = 2\pi\sigma$.

TABLEAU II.

Échantillon.	l (cm).	Q (U.E.S.).	λ .	r (cm).	E.
5124.....	27	20	0,74	0,015	140
4452.....	27	34	1,26	0,025	105
1031.....	40	38	0,95	0,020	97
1011.....	35	65	1,85	0,035	140
1018.....	—	— ε	—	—	—
1055.....	—	— ε	—	—	—
1048.....	35	30	0,85	0,016	90
1049.....	35	27	0,77	0,016	88

La charge semble limitée par la déperdition dans l'air environnant; en supposant que tout le fil puisse être utilement frotté, les champs E seraient de l'ordre du champ disruptif. L'échantillon 1018 appelle quelques remarques; il est très isolant, mais ne s'électrise pas.

Il semble qu'on puisse tirer de ce qui précède les conclusions suivantes :

1° Les fibres en C. P. V. pur s'électrisent négativement et prennent une charge limitée seulement par le potentiel disruptif.

2° Un tissu fait avec ces fibres prend par centimètre carré une charge superficielle moyenne de l'ordre de grandeur d'au moins la moitié de la charge maximum.

3° L'introduction de fibres textiles différentes dans la contexture d'un tissu mixte (C. P. V.-laine. C. P. V.-coton) diminue considérablement la charge superficielle obtenue. Le coton se comporte comme un conducteur. La laine s'électrise en sens inverse du C. P. V.; une certaine proportion de laine peut donc annuler la charge due au C. P. V.

4° La charge toujours négative du C. P. V. doit tenir à la présence du chlore dans la molécule. D'après les idées exprimées déjà par l'un de nous ⁽¹⁾, l'affinité électronique du chlore expliquerait la rétention des électrons par le tissu.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude au microscope électronique des poussières de houille renfermées dans les poumons des mineurs au charbon.* Note de MM. ALBERT POLICARD, ANDRÉ COLLET et M^{me} LUCETTE GILTAIRE-RALYTE.

Étude, au microscope électronique, des dimensions des particules de houille observées dans les poumons de mineurs travaillant exclusivement à l'abattage du charbon. Absence de particules inframicroscopiques, contrairement à ce qui se passe pour les particules de silice. La majorité des poussières est inframicroscopique (moins de 1 micron).

⁽¹⁾ E. DARMOIS, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 882; voir aussi G. SUTRA, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 33 D.

Par étude au microscope électronique, nous avons pu montrer récemment ⁽¹⁾ que dans le poumon des silicotiques étaient accumulées des particules de silice non seulement de l'ordre du micron, mais encore inférieures à cette dimension (particules submicroniques) et mêmes inférieures à la limite de la visibilité au microscope optique, c'est-à-dire à 0,1 μ (particules inframicroscopiques). Plus de la moitié des particules intrapulmonaires sont de cette dernière catégorie.

Il était intéressant de déterminer si un fait du même genre s'observait pour des poussières autres que celles de silice, en particulier pour les poussières de houille.

A des poumons très anthracosiques provenant de trois mineurs ayant travaillé de 20 à 30 ans exclusivement dans le charbon, comme abatteurs, dans trois bassins différents (Lorraine, Loire et Cévennes), nous avons appliqué la même technique que dans le travail précédent : dissociation fine d'un fragment pulmonaire à l'aide de microaiguilles, traitement à la trypsine et examen au microscope électronique à des grossissements de 10 000 à 20 000. Les mesures des particules ont donné les résultats suivants exprimés dans le tableau ci-dessous. A titre de comparaison, on a reproduit les données obtenues précédemment pour des silicotiques. Les particules de plus de 2 μ , très peu nombreuses (moins de 0,5 %), n'ont pas été comptées.

Particules ayant moins de : (μ).	Pourcentage des particules.			
	T... (Cévennes).	Ta... (Loire).	B... (Lorraine).	C... Silicotique (Lorraine).
0,1.....	0	4,2	0	57,7
0,2.....	2,2	20,7	36,8	88,7
0,5.....	43,8	58	89,5	93,1
1.....	80	82,1	96	97,8
2.....	100	100	100	100

Il apparaît ainsi qu'en ce qui concerne les poussières de houille, on ne trouve pratiquement pas, dans les poumons des mineurs au charbon, de particules inférieures à 0,1 μ . Pour les mineurs au charbon, la question des particules minérales inframicroscopiques ne se pose donc pas, au contraire des mineurs au rocher.

Ces différences, entre particules de silice et de houille constatées dans les poumons mêmes, sont à rapprocher des résultats récents obtenus dans la Ruhr par W. Walkenhorst ⁽²⁾ sur la taille des particules aériennes prélevées à la sortie même du marteau pneumatique. Leurs tailles varient suivant la nature de la roche. Pour le grès de la Ruhr, 85 à 95 % des particules ont

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 224.

(²) *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Stauben. Methoden und Ergebnisse.* (*Beitr. z. Silikose-Forsch.*, 1952, 18, p. 27.)

moins de $0,5 \mu$ (taille la plus fréquente, $0,037 \mu$). Pour le charbon, la proportion des particules de moins de $0,5 \mu$ est de 20 % et quelquefois moins. Ces mesures de Walkenhorst pour les poussières aériennes s'accordent avec celles relatées ici pour les poussières intrapulmonaires.

M. le **PRÉSIDENT** dépose sur le Bureau de l'Académie les volumes XXIV et XXV, Série I, des *Oeuvres d'Euler*, publiées par la Société Helvétique des sciences naturelles.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **ALBERT DEMOLON** : *Physionomie de la fertilisation en France*, par HENRI RICHARD.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Société chimique de France. *Mémorial*, 1857-1949, et *Annuaire*, 1950.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur un théorème classique d'Hurwitz.*

Note (*) de M. **ROGER DESCOMBES**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

L'ensemble des valeurs de $c(\xi) = \overline{\lim}_{p, q} [1/|q(q\xi - p)|]$ (ξ irrationnel réel, p et q entiers, $q \neq 0$) a été étudié principalement à l'aide de l'algorithme des fractions continues. En particulier, Hurwitz a déterminé ainsi la borne inférieure de cet ensemble $c = \sqrt{5}$, et Markoff sa plus petite valeur d'accumulation $\gamma = 3$ et ses valeurs comprises entre c et γ (dans un mémoire paradoxalement antérieur). Un algorithme analogue, élaboré en commun avec M. G. Poitou, nous a permis d'établir que le théorème d'Hurwitz, qui affirme l'existence pour tout irrationnel ξ d'une infinité de fractions p/q telles que $|q(q\xi - p)| < 1/\sqrt{5}$, peut être renforcé en imposant à q par exemple, de n'être pas divisible par un entier donné $s \geq 3$. Par la même méthode, j'ai pu déterminer en outre pour tout $s \geq 2$ l'ensemble des valeurs de $c_s(\xi) = \overline{\lim}_{p, q} [1/|q(q\xi - p)|]$ (p et q entiers, $q \not\equiv 0 \pmod{s}$) entre sa borne inférieure c_s et sa plus petite valeur d'accumulation γ_s .

Appelons s -fractions les fractions p/q dont le dénominateur n'est pas divi-

(*) Séance du 30 mars 1953.

sible par s . Pour l'approximation d'un irrationnel ξ par des s -fractions, on peut définir une suite de meilleure approximation, constituée de s -réduites p_n/q_n ($q_n \not\equiv 0 \pmod s$) rangées dans l'ordre des $|q_n|$ croissants, et définies par la condition qu'il n'existe aucune s -fraction p/q telle que $|q\xi - p| < |q_n\xi - p_n|$ et $|q| < |q_{n+1}|$. On peut évidemment se restreindre aux s -réduites pour le calcul de $c_s(\xi)$. Grâce au fait que parmi l'ensemble des entiers privé des multiples de s , il en existe au moins un distant de moins de 1 d'un irrationnel donné, deux s -réduites consécutives sont adjacentes. La suite des s -réduites peut donc se calculer par une fraction continue comme la suite des réduites ordinaires; mais ici, les quotients incomplets sont soumis à des conditions de congruence modulo s et présentent des variations de signe. D'ailleurs on peut relier ainsi les s -réduites et les réduites ordinaires : si une réduite R_n n'est pas une s -réduite, les réduites voisines R_{n-1} et R_{n+1} sont des s -réduites; les « réduites intermédiaires » entre R_n et R_{n+1} constituent précisément l'ensemble des s -réduites comprises entre R_{n-1} et R_{n+1} . Ces « réduites intermédiaires » peuvent aussi être omises pour le calcul de $c_s(\xi)$.

Valeurs de c_s . $c_2 = \gamma_2 = 2$. On a en particulier $c_2(\xi) = 2$ pour les irrationnels ξ dont le développement en fraction continue ordinaire s'écrit $(0, 2, r_1, 2, r_2, 2, \dots, r_k, 2, \dots)$ où l'entier positif r_k tend vers l'infini avec l'indice k .

$c_s = \sqrt{5}$ pour $s \geq 3$. Les irrationnels ξ tels que $c_s(\xi) = \sqrt{5}$ sont, comme dans le cas classique, ceux dont le développement en fraction continue ordinaire ne comporte plus que des quotients incomplets égaux à 1 à partir d'un certain rang.

Reprenant les notations d'une Note précédente ⁽¹⁾, on montre aisément que pour $s=2$ et aussi pour $s=3$, $H(\xi; s, 0, 1) = s/c_s(\xi)$. On retrouve bien $H(2) = 1$ et $H(3) = 3/\sqrt{5}$ comme il avait été annoncé.

Valeurs de γ_s et détermination de l'ensemble des valeurs de $c_s(\xi)$ entre c_s et γ_s ($s \geq 3$). — Considérons la suite de Fibonacci $\{u_n\}$ définie par $u_0 = 0$, $u_1 = 1$, $u_{n+1} = u_n + u_{n-1}$. Quel que soit l'entier s il existe dans cette suite des multiples de s , qui sont tous des multiples de l'un d'entre eux u_j . j sera appelé l'indice de Fibonacci de s . Pour $s \geq 3$, $j \geq 4$. Désignons encore par A_r (r entier naturel) une séquence de rj entiers dont le premier vaut 2 et les autres 1, et qui sont des quotients incomplets consécutifs dans le développement en fraction continue ordinaire d'un irrationnel ξ .

Pour j pair ($s = 3, 4, 6, 7, 8, \dots$) $\gamma_s = 1 + 6\sqrt{5}/10$. Les irrationnels ξ tels que $c_s(\xi) = \gamma_s$ sont ceux dont le développement en fraction continue ordinaire est constitué à partir d'un certain rang par $\dots A_{r_1} A_{r_2} \dots A_{r_k} \dots$, r_k tendant vers l'infini avec k . L'ensemble des $c_s(\xi)$ ne présente aucune valeur entre c_s et γ_s .

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1401.

Pour j impair ≥ 7 ($s=10, 13, 17, \dots$) $\gamma_s = (u_{j+2}\theta + u_{j+3})/(v_{j+1}\theta + v_{j+2}) + \theta$ où $\theta = (1 + \sqrt{5})/2$ et $v_n = u_{n+1} + u_{n-1}$. Les irrationnels ξ tels que $c_s(\xi) = \gamma_s$ sont ceux dont le développement en fraction continue est constitué à partir d'un certain rang par $\dots A_1 A_{r_1} A_1 A_{r_2} \dots A_1 A_{r_k} A_1 \dots$ ($r_k \rightarrow \infty$ avec k). Entre c_s et γ_s , l'ensemble des $c_s(\xi)$ présente une infinité de valeurs isolées correspondant dans l'ordre croissant aux nombres quadratiques ξ dont le développement est constitué, à partir d'un certain rang par les périodes $[A_1], [A_1 A_3], \dots, [A_1 A_{2m+1}], \dots$

Dans ce cas, γ_s croît avec j depuis $2,34158\dots$ pour $j=7$ ($s=13$) jusqu'à sa limite pour j infini, qui est précisément $1 + 6\sqrt{5}/10 = 2,34164\dots$. La valeur isolée de $c_s(\xi)$ qui suit immédiatement $\sqrt{5}$ est aussi la plus petite dans le cas $s=13$ et vaut $2\sqrt{442}/18 = 2,3359\dots$

Pour $j=5$ ($s=5$), $\gamma_5 = \eta + (55\eta + 34)/(89\eta + 55)$ avec $\eta = (4 + \sqrt{65})/7$. Les irrationnels ξ tels que $c_5(\xi) = \gamma_5$ sont ceux dont le développement est constitué par $\dots A_3 B_{r_1} A_3 B_{r_2} \dots A_3 B_{r_k} A_3 \dots$ ($r_k \rightarrow \infty$ avec k), B_r désignant la séquence de quotients incomplets obtenue en répétant r fois A_1 consécutivement. Entre c_5 et γ_5 , l'ensemble des $c_5(\xi)$ présente une infinité de valeurs isolées correspondant dans l'ordre croissant aux nombres quadratiques ξ dont la période de développement est $[A_1], [A_3 B_1], [A_3 B_3], \dots, [A_3 B_{2m+1}], \dots$

Dans ce cas, $\gamma_5 = 2,34121\dots$ et la seconde valeur isolée de $c_5(\xi)$ est $2\sqrt{65}/7 = 2,3035\dots$

THÉORIE DES NOMBRES. — *Résultats sur l'empilement de calottes égales sur une périsphère de R^n et correction à un travail antérieur.* Note (*) de M. CLAUDE CHABAUTY, présentée par M. Paul Montel.

On obtient des majorations et minoration nouvelles sur le nombre maximum de calottes égales d'ouverture donnée, qu'on peut empiler sur une périsphère de R^n , et des applications à la disparité des ensembles et aux polyèdres sans diagonale. On signale la non validité d'une démonstration, proposée antérieurement, relative à l'empilement de sphères égales dans R^n .

On désignera par $\varepsilon(n)$ une fonction de n tendant vers zéro avec n^{-1} . Soit Σ_n la périsphère-unité, $|OX|=1$, de R^n , ω_n sa mesure. Soit $P \in \Sigma_n$, les $X \in \Sigma_n$ tels que $XOP < \theta$ forment une *calotte* de centre P , d'ouverture θ , sa mesure est

$$\sigma(\theta, n) = \omega_{n-1} \int_0^\theta \sin^{n-2} u \, du; \quad [\sigma(\theta, n) \omega_n^{-1}]^{\frac{1}{n}} = \sin \theta + \varepsilon(n), \quad \text{si } \theta \leq \frac{\pi}{4}.$$

Soit $2\alpha(h, n)$ le maximum minimorum des angles sous lesquels on voit de O

les cordes des ensembles à h éléments contenus dans Σ_n et $\nu(\theta, n)$ le maximum du nombre de calottes d'ouverture θ qu'on peut empiler sur Σ_n , de sorte que

$$\nu(\theta, n) = \text{Max } h \quad (\alpha(h, n) \geq \theta); \quad \alpha(h, n) = \max \theta \quad (\nu(\theta, n) \geq h).$$

On a immédiatement $2 \sin^2 \alpha(h, n) = h(h-1)^{-1}$ pour $h \leq n+1$ [Cf. (1)]. Rankin (2) a démontré $\alpha(n+2, n) \leq \pi/4$ d'où l'on tire aisément $\alpha(h, n) = \pi/4$ pour $n+2 \leq h \leq 2n$.

Considérons maintenant un empilement de calottes d'ouverture θ ; $n+2$ de leurs centres ne peuvent être contenus dans une sphère de rayon inférieur à $\sqrt{2} \sin \theta$ (par le résultat précédent appliqué au centre de la sphère). Donc, les calottes de même centre et d'ouverture θ' , avec $\sin \theta' = \sqrt{2} \sin \theta$, n'ont jamais plus de $n+1$ points intérieurs communs, il en résulte

$$(1) \quad \nu(\theta, n) \sigma(\theta', n) \leq n+1,$$

$$(1') \quad (\nu(\theta, n))^{\frac{1}{n}} \leq (1 + \varepsilon(n)) (\sqrt{2} \sin \theta)^{-1}, \quad \text{si } \theta \leq \frac{\pi}{2}.$$

Supposons l'empilement « non enrichissable », la distance sphérique minima d'un point arbitraire de Σ_n aux centres des calottes est alors toujours inférieur à 2θ . Donc les calottes de même centre et d'ouverture 2θ recouvrent Σ_n , et l'on a

$$(2) \quad \nu(\theta, n) \sigma(2\theta, n) \geq \omega_n,$$

$$(2') \quad (\nu(\theta, n))^{\frac{1}{n}} \geq (1 - \varepsilon(n)) (\sin 2\theta)^{-1}, \quad \text{si } \theta \leq \frac{\pi}{2}.$$

Les inégalités (1'), (2') pour $\theta = \pi/6$ montrent que le nombre maximum $\tau(n)$ de sphères égales disjointes et tangentes à une sphère donnée de même rayon, satisfait à l'inégalité,

$$(3) \quad \frac{4}{3} - \varepsilon(n) \leq (\tau(n))^{\frac{n}{2}} \leq 2 + \varepsilon(n).$$

Remarquons maintenant que (2) et (2') s'appliquent encore aux empilements assujettis à être symétriques par rapport O. Soit alors F, l'ensemble obtenu en supprimant un point dans chaque paire de points antipodes de l'ensemble E des centres d'un empilement symétrique de calottes d'ouverture θ , la *disparité* de F (rapport de la plus grande corde à la plus petite corde) est inférieure ou égale à $\cotg \theta$. Donc :

Si C est une constante supérieure à 1, il existe sur Σ_n un ensemble de disparité $\leq C$, dont le nombre d'éléments est $\geq ((1 + C^2 - \varepsilon(n)) 2^{-1} C^{-1})^n$.

Soit $\delta(n)$, le nombre maximum de sommets d'un polyèdre convexe sans dia-

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 529.

(2) *Ann. Math.*, 48, 1947, p. 1063-1081.

gonale de R^n . B. de Sz. Nagy ⁽³⁾ a montré que $\delta(n) \geq n + [n/4]$. On voit aisément qu'un polyèdre convexe à sommets sur Σ_n et ayant une diagonale, a une disparité $\geq \sqrt{2}$ [cf. ⁽¹⁾]. Il résulte donc de ce qui précède que

$$(4) \quad \delta(n) \geq \left(\frac{9}{8} - \varepsilon(n)\right)^{\frac{n}{2}}.$$

Dans ⁽¹⁾ nous avons commis l'erreur de croire que tous les polyèdres convexes sans diagonale sont des simplexes, ce qui est faux pour $n \geq 4$, d'après le résultat cité de Nagy. Les résultats de géométrie des nombres annoncés dans ⁽¹⁾ et ⁽⁴⁾ ne sont donc pas valables.

D'autre part, soit E un ensemble à h éléments de R^n . Sa disparité est $\geq \text{Min}(\sqrt{2}, (\sqrt{2} \sin \alpha(h, n))^{-1})$ [cf. ⁽¹⁾], donc :

Dans R^n , un ensemble de disparité $\leq C < \sqrt{2}$ a au plus $[C + \varepsilon(n)]^n$ éléments.

Si $E \subset \Sigma_n$, l'inégalité est valable même si $C > \sqrt{2}$ et en particulier

$$(5) \quad \delta(n) \leq [2 + \varepsilon(n)]^{\frac{n}{2}}.$$

On remarquera que ^(2') entraîne quelle que soit la constante $k > 0$,

$$(6) \quad \alpha(n^k, n) = \frac{\pi}{4} + \varepsilon(n); \quad \varphi(n^k, n) = 2^{-\frac{1}{k}} + \varepsilon(n),$$

$\varphi(h, n)$ étant le minimum du quotient du diamètre par la plus petite corde pour les ensembles à h éléments de R^n .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les propriétés arithmétiques des exposants d'une série de Dirichlet.* Note M. SZOLEM MANDELBROJT, présentée par M. Jacques Hadamard.

Supposons que la série $\sum a_n e^{-\lambda_n s}$ ($0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots, \lambda_n \rightarrow \infty$), avec l'abscisse de convergence $\sigma_c = 0$, représente une fonction uniforme $f(s)$. Soit $a < 0$; désignons par R_a le plus grand domaine faisant partie du domaine d'existence de f contenu dans le demi-plan $\sigma > a$ et contenant le demi-plan $\sigma > 0$, et par S_a le complément de R_a par rapport à $\sigma > a$. Désignons, pour $\varepsilon > 0$, par $S_{a,\varepsilon}$ la réunion des disques $|s - z| \leq \varepsilon$, où z parcourt S_a , et par $R_{a,\varepsilon}$ le complémentaire de $S_{a,\varepsilon}$ par rapport à $\sigma > a$. Soit, enfin, $\gamma(t)$ ($t > 0$) une fonction positive non décroissante. Si, pour tout $\varepsilon > 0$, on a dans $R_{a,\varepsilon}$ uniformément :

$$f(s) = O(\gamma(|t|)) \quad (|t| = \infty)$$

on dira que f est de croissance $\gamma(t)$ dans $\sigma > a$, aux singularités près.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Math. Fr.*, 69, 1941, p. 3-4 des *C. R. des communications*.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 567.

Si cette condition est satisfaite avec $\gamma(t) \equiv 1$, on dira que f est bornée dans $\sigma > a$, aux singularités près. L'ensemble de tous les points α du rectangle $a \leq \sigma \leq 0$, $|t| \leq \pi$ tels qu'il existe un entier k ($k = k(\alpha)$) avec la propriété que $\alpha + 2k\pi i \in S_a$ sera désigné par Σ_a , et la fermeture $\bar{\Sigma}_a$ de Σ_a sera appelée l'ensemble singulier de f relatif au demi-plan $\sigma > a$, réduit modulo $2\pi i$. Si $\bar{\Sigma}_a$ contient le segment $\sigma = 0$, $|t| \leq \pi$ on dira que la série admet l'axe de convergence comme coupure modulo $2\pi i$.

Désignons par (λ_n) la partie fractionnaire de λ_n , c'est-à-dire $(\lambda_n) = \lambda_n - [\lambda_n]$ où $[x]$ est le plus grand entier non inférieur à x , et soit E l'ensemble des valeurs prises par la suite $\{(\lambda_n)\}$. Soit $\alpha \in E$; désignons par $\nu(\alpha)$ le nombre de fois que la valeur α est prise par la suite $\{(\lambda_n)\}$, par $\lambda(\alpha)$, le plus petit λ_n tel que $(\lambda_n) = \alpha$; et, si α est un point isolé de E , désignons par $l(\alpha)$ le plus grand nombre q tel que dans l'intervalle $(\alpha - 2q, \alpha + 2q)$ il n'y ait pas d'autres éléments de E . Nous supposons dans tout ce qui suit que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0.$$

Avec nos conventions et notations, on peut énoncer les théorèmes suivants :

THÉORÈME I. — Si le prolongement analytique de $\Sigma_a e^{-\lambda_n s}$ est borné dans un demi-plan $\sigma > a$ ($a < 0$), aux singularités près, si

$$(1) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log |a_n|}{\lambda_n} = 0,$$

et s'il existe une suite infinie $\{\alpha_p\}$ de points isolés de E tels que

$$(2) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{\nu(\alpha_p)}{\lambda(\alpha_p)} = 0,$$

l'axe de convergence est une coupure modulo $2\pi i$ pour la série.

THÉORÈME II. — Si la condition (1) est satisfaite, si le prolongement analytique de $\Sigma_a e^{-\lambda_n s}$ est de croissance $\gamma(t)$ dans le demi-plan $\sigma > a$ ($a < 0$), aux singularités près, et s'il existe une suite $\{\alpha_p\}$ de points isolés de l'ensemble E satisfaisant à la condition (2) et tels qu'en posant pour $y > 0$,

$$\int_y^\infty \frac{\log \gamma(t)}{t^2} dt = \Lambda(y)$$

on ait

$$(3) \quad \Lambda\left(\frac{\lambda(\alpha_p)}{l(\alpha_p)}\right) = o(l(\alpha_p)) \quad (p \rightarrow \infty),$$

l'axe de convergence est une coupure modulo $2\pi i$ pour la série.

THÉORÈME III. — Si dans l'énoncé du théorème II on remplace la condition (2) par la condition que pour une infinité de valeurs de p , $\nu(\alpha_p)$ est fini, l'ensemble $\bar{\Sigma}_a$ a la structure suivante : quel que soit l'ensemble fini de courbes de Jordan fermées, simples, disjointes, situées dans la demi-bande $\sigma > 0$, $|t| < \pi$, et telles que chaque

point de $\bar{\Sigma}_a$ placé sur $\sigma = 0$, $|t| < \pi$ soit à l'intérieur de l'une de ces courbes, il existe au moins un point de Σ_a qui est situé sur une de ces courbes. En particulier, il est impossible que les points de $\bar{\Sigma}_a$ situés sur $\sigma = 0$ soient tous isolés.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur le problème abstrait de Cauchy.

Note (*) de M. EINAR HILLE, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Récemment (*) l'auteur a énoncé un problème abstrait de Cauchy (noté PAC) pour une classe d'équations fonctionnelles et a donné des conditions sous lesquelles le problème admet une solution unique du type normal. La présente Note contient quelques réflexions sur le cas où la solution n'est pas unique.

1. Soit X un espace (B) complexe et désignons par $D[V]$ le domaine d'un opérateur linéaire V , et par $R[V]$ son image dans X . Pour un opérateur linéaire donné, U , le PAC d'ordre n , $n \geq 1$, sera l'étude du système

$$(1) \quad U^n[y(t)] = y^n(t) \quad (t > 0),$$

$$(2) \quad \lim_{t \rightarrow 0} \|y^{(k)}(t) - y_k\| = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, n-1),$$

où les y_k sont des éléments donnés de X . On cherche une solution $y(t)$ dans $D[U^n]$ et n fois dérivable au sens fort par rapport à t . $y(t)$ sera appelée solution nulle si tous les $y_k = 0$ sans que $y(t) \equiv 0$. Une solution sera dite du type normal si

$$(3) \quad \limsup_{t \rightarrow \infty} t^{-1} \log \|y^{(n-1)}(t)\| = \omega < \infty.$$

Si $\sigma > 0$, notons $D_{n,\sigma}$ le domaine $|\lambda| [\cos(1/n \arg \lambda)]^n > \sigma$ dans le plan complexe de λ .

Dans les travaux cités nous avons démontré que le PAC d'ordre n aura au plus une solution du type normal si U^n est clos et si ses valeurs propres ne sont denses dans aucun domaine $D_{n,\sigma}$.

2. Maintenant nous remarquons que U^n étant clos, une condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une solution nulle de type normal ω de (1) est que les valeurs propres de U^n soient denses dans le domaine $D_{n,\omega}$ et que l'équation

$$(4) \quad U^n[x(\lambda)] = \lambda^n x(\lambda)$$

ait une solution qui soit bornée et holomorphe dans chaque demi plan $\Re(\lambda) \geq \omega + \varepsilon$.

La condition est nécessaire parce que, $y(t)$ étant une solution nulle de (1)

(*) Séance du 30 mars 1953.

(¹) A paraître prochainement aux *Annales de la Société polonaise de Mathématique* et aux *Annales de l'Institut Fourier*.

de type ω ,

$$(5) \quad x(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda t} y(t) dt$$

donne la solution désirée de (4). Elle est suffisante : sans restreindre la généralité on peut supposer que $\lambda^{n+2} x(\lambda)$ soit bornée, ce qui entraîne la représentation (5) où $y(t)$ sera une solution nulle de (1) dont le type est au plus ω .

3. Supposons maintenant l'espace X muni d'une structure d'ordre avec $\|x_1 + x_2\| = \|x_1\| + \|x_2\|$ pour les éléments positifs, notés X_+ et soient X_r les éléments de la forme $x_1 - x_2$, où $x_1, x_2 \in X_+$. On suppose de plus que l'extension du théorème de Bernstein-Hausdorff-Widder sur les fonctions complètement monotones, due à S. Bochner, soit valable sur X_r (il suffit que X_r soit un groupe ordonné filtrant). Si l'équation

$$(6) \quad U[x(\lambda)] = \lambda x(\lambda)$$

est satisfaite pour une fonction entière de λ d'ordre α , $0 \leq \alpha \leq 1$, et du type minimal si $\alpha = 1$, telle que $x(\lambda) \in X_+$, $\lambda > 0$, et $\|x(\lambda)\| \notin L(0, \infty)$ alors la formule

$$(7) \quad E_k(t, t_0) = \int_0^\infty e^{\lambda(t-t_0)} x(\lambda) \lambda^k d\lambda \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

définit une solution de (1) pour $n = 1$ et $t < t_0$ telle que $E_k(t, t_0) \in X_+$ soit complètement monotone. De plus $(t_0 - t)^{k+1} E_k(t, t_0)$ est une fonction entière de $(t_0 - t)^{-1}$ et $\|E_k(t, t_0)\| \uparrow \infty$ si $t \uparrow t_0$. Elle satisfait à (1) avec $n = 1$ pour chaque $t \neq t_0$, réel ou complexe. Si $\alpha < 1$, la fonction $\exp(-\lambda^\beta) x(\lambda)$, $\alpha < \beta < 1$, est la transformée de Laplace d'une solution nulle de (1), $n = 1$, de type zéro.

Réciproquement, l'existence d'une telle solution $E_k(t, t_0)$ de (1) entraîne l'existence d'une solution $x(\lambda)$ de (6) avec les propriétés énoncées. L'auteur a observé, il y a quelques années ⁽²⁾, l'existence de telles solutions explosives à éclatement retardé dans le cas de l'équation de Fokker-Planck dans $L(-\infty, \infty)$ au cas de non-unicité du PAC.

CALCUL SYMBOLIQUE. — *Quelques résultats relatifs à la fonction de Mittag-Leffler*. Note de M. **PIERRE HUMBERT**, présentée par M. Henri Villat.

La fonction de Mittag-Leffler, définie par la série

$$E_x(t) = \sum_0^\infty \frac{t^m}{\Gamma(m\alpha + 1)},$$

(²) *Proceedings of the International Congress of Mathematicians*, 1, 1950, p. 435.

où α est quelconque, jouit de propriétés intéressantes au point de vue analytique ⁽¹⁾, et se rencontre dans divers problèmes de mathématiques appliquées. Il m'a semblé qu'en étudiant cette fonction par le Calcul symbolique, on obtenait des propriétés peut-être nouvelles, ou au moins très aisément démontrées.

Il est connu en effet (et la vérification est immédiate) que l'on a

$$E_{\alpha}(t^{\alpha}) \supset \frac{p^{\alpha}}{p^{\alpha}-1}.$$

L'application des règles ordinaires du Calcul symbolique, et en particulier du théorème du produit, nous permet d'écrire ce qui suit

1° De l'égalité

$$\frac{1}{p} \frac{p^{\alpha}}{p^{\alpha}-1} \frac{1}{p^{\alpha-1}} = \frac{1}{p^{\alpha}-1} = \frac{p^{\alpha}}{p^{\alpha}-1} - 1,$$

on tire

$$E_{\alpha}(t^{\alpha}) - 1 = \int_0^t E_{\alpha}(x^{\alpha}) \frac{(t-x)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} dx;$$

2° De

$$\frac{1}{p} \frac{p^{\alpha}-1}{p^{\alpha}} \frac{p^{\alpha}}{p^{\alpha}-1} = \frac{1}{p};$$

on tire

$$t = \int_0^t E_{\alpha}(x^{\alpha}) \left[1 - \frac{(t-x)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1)} \right] dx;$$

3° De

$$\frac{1}{p} \frac{p^{2\alpha}}{p^{2\alpha}-1} \frac{p^{\alpha}+1}{p^{\alpha}} = \frac{1}{p} \frac{p^{\alpha}}{p^{\alpha}-1},$$

on tire

$$\int_0^t E_{\alpha}(x^{\alpha}) d\alpha = \int_0^t E_{2\alpha}(x^{2\alpha}) \left[1 + \frac{(t-x)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1)} \right] dx$$

ou, en dérivant,

$$E_{\alpha}(t^{\alpha}) = E_{2\alpha}(t^{2\alpha}) + \int_0^t E_{2\alpha}(x^{2\alpha}) \frac{(t-x)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} dx;$$

4° Enfin, en appliquant la règle qui donne l'original de $\phi(\sqrt{p})$, on obtient

$$E_{\frac{\alpha}{2}}\left(t^{\frac{\alpha}{2}}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \int_0^{\infty} E_{\alpha}(x^{\alpha}) e^{-\frac{x^2}{4t}} dx.$$

Plusieurs relations analogues pourraient être écrites de la même manière.

(1) On pourra consulter sur ce point A. Buhl, *Séries analytiques. Sommabilité*, Fasc. 7 du *Mém. Sc. Math.*, 1925.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Généralisation de la théorie probabiliste des systèmes téléphoniques sans dispositif d'attente*. Note de M. **FÉLIX POLLACZEK**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les problèmes relatifs à un groupe de s lignes où sont refusés les appels qui ne peuvent pas être servis sans délai, sont habituellement traités dans l'hypothèse d'une répartition poissonnienne des appels ⁽¹⁾. En utilisant les notations d'une Note précédente ⁽²⁾, nous indiquons ci-dessous les modifications apportées à cette théorie, lorsque les intervalles de temps entre deux appels consécutifs sont par hypothèse des v. a. i. de f. r. largement *arbitraires* $f_2(t)$ [pour être bref, nous admettons qu'il existe $\delta > 0$ tel que $\varepsilon_2(z) = O(|z|^{-\delta})$ pour $R(z) \leq \delta$], les durées de communication étant, elles aussi, des v. a. i. de f. r. *arbitraires* $f_1(t)$.

Dans ces hypothèses, les problèmes étudiés usuellement mènent à un système de s équations intégrales simultanées de la forme

$$(1a) \quad u_i(z_1, \dots, z_s) = \frac{z_i}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} u_{i+1}(z_1, \dots, z_i, \zeta) \varepsilon_2(z_1 + \dots + z_{i+1} + \zeta) \\ \times (1 - \varepsilon_2(z_1, z_1 + \dots + z_{i+1} + \zeta))^{-1} (\varepsilon_1(-\zeta) - 1) \frac{d\zeta}{\zeta} = c_i \quad (i = 0, \dots, s-1),$$

$$(1b) \quad \sum_{\lambda=0}^s \sum_{\mu=0, \dots, \lambda-1} u_\mu(z_1, \dots, z_{s-\lambda}) = 0,$$

où nous avons désigné par $c_\lambda(z_1, \dots, z_\lambda)$ des fonctions *données* symétriques des z_ν , qui sont holomorphes et bornées dans le domaine $R(z_1) \leq 0, \dots, R(z_{s-1}) \leq 0$.

Soient en particulier $G_\lambda^a(z_1, \dots, z_\lambda; z)$, $G_\lambda^{a,b}(z_1, \dots, z_\lambda; z, z')$, ... les solutions de (1a, b) pour les c_λ suivants :

$$(-1)^{\lambda-a} C_\lambda^a, \quad \omega_\lambda^a \left[\left(1 - z' \varepsilon_2 \left(\sum_{\nu=1}^s z_\nu \right) \right)^{-1} G_\tau^b(z_1, \dots, z_\tau; z') \right], \quad \dots \quad (0 \leq a, b, \dots \leq s-1),$$

où nous avons utilisé la notation

$$\omega_\lambda^a f_\tau(z_1, \dots, z_\tau) = (-1)^{\lambda-a} \sum_{\tau=a}^{\lambda} G_{\tau-a}^{a-\tau} \sum_{\mu=0, \dots, \tau-a-1} f_\mu(z_1, \dots, z_\tau).$$

Il vient alors ($|z|, |z'|, \dots < 1$; $0 \leq a, b, \dots \leq s-1$) :

$$(2) \quad \sum_{n=0}^s p_n^a z^n = \frac{1}{1-z} G_0^a(z), \quad \sum_{n,j=0}^s p_{n,j}^{a,b} z^n z'^j = \frac{1}{1-z} G_0^{a,b}(z, z'), \dots$$

(1) Voir par exemple *Ann. Inst. H. Poincaré*, **12**, 1951, p. 57-96.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 578.

où $p_n^a, p_{n,j}^{a,b}, \dots$ désignent les probabilités, définies convenablement, que le $n^{\text{ième}}$ appel trouve a lignes occupées, que les appels $n^{\text{ième}}$ et $(n+j)^{\text{ième}}$ trouvent respectivement a et b lignes occupées, etc.; ces formules sont valables dans l'hypothèse [sous-entendue aussi dans (2)] qu'à l'instant de lancement de l'appel "0", toutes les s lignes sont libres. Pour $\varepsilon_1(z)$ rationnel, $G_0^a(z), G_0^{a,b}(z, z'), \dots$ sont des fonctions rationnelles de leurs arguments qui peuvent être construites de la façon expliquée *loc. cit.* (1), chap. 4.

Pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$, donc $\varepsilon_1(z) = (1 - z)^{-1}$, nous obtenons

$$(3) \quad G_0^a(z) = \left(\sum_{\nu=0}^s C_\nu^a \prod_{k=1}^{\nu} \frac{1 - z \varepsilon_2(-k)}{z \varepsilon_2(-k)} \right)^{-1} \\ \sum_{\mu=0}^{s-1} (-1)^\mu {}^a C_{\mu}^a \sum_{\nu=\mu+1}^s C_\nu^a \prod_{k=\mu+1}^{\nu} \frac{1 - z \varepsilon_2(-k)}{z \varepsilon_2(-k)} \quad (a=0, \dots, s-1)$$

et grâce à l'équation $p_n^s = 1 - \sum_{a=0}^{s-1} p_n^a$, on tire de (2) et (3) la relation

$$(4) \quad \sum_{n=0}^{\infty} p_n^s z^n = \frac{1}{1-z} \left(1 - \sum_{a=0}^{s-1} G_0^a(z) \right) = \frac{1}{1-z} \left(\sum_{\nu=0}^s C_\nu^s \prod_{k=1}^{\nu} \frac{1 - z \varepsilon_1(-k)}{z \varepsilon_2(-k)} \right)^{-1}.$$

Les probabilités en état stationnaire, $p_\infty^a = \lim_{n \rightarrow \infty} p_n^a$, sont les résidus des fonctions (2) et (4) en $z=1$, donc

$$(5) \quad p_\infty^a = G_0^a(1) \quad (a=0, \dots, s-1); \quad p_\infty^s = 1 - \sum_{a=0}^{s-1} G_0^a(1) = \left(\sum_{\nu=0}^s C_\nu^s \prod_{k=1}^{\nu} \frac{1 - \varepsilon_2(-k)}{\varepsilon_2(-k)} \right)^{-1};$$

pour la répartition poissonnienne [$f_2(t) = 1 - e^{-ct}$, $\varepsilon_2(z) = c(c-z)^{-1}$], ces formules se confondent avec des formules bien connues dues à A. K. Erlang. Dans l'hypothèse d'une répartition bernoullienne (n appels indépendants, lancés au hasard pendant un intervalle de longueur \mathfrak{T}), les probabilités pour qu'un appel (ou quelconque, ou lancé à l'instant $0 \leq t' \leq \mathfrak{T}$) trouve $0 \leq a \leq s-1$ lignes occupées, sont respectivement égales à

$$\frac{(n-1)!}{\mathfrak{T}^{n-1}} \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_{-i\infty-\delta}^{i\infty+\delta} \oint_{|\zeta|<\delta} e^{p\mathfrak{T}} G_0^a\left(\frac{z}{p}\right) \frac{dp dz}{z^n (p-z)^2}$$

et

$$\frac{(n-1)!}{\mathfrak{T}^{n-1}} \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_{-i\infty-\delta}^{i\infty+\delta} \oint_{|\zeta|<\delta} e^{z\mathfrak{T}+p-zt'} G_0^a\left(\frac{z}{p}\right) \frac{dp dz}{z^n (p-z)},$$

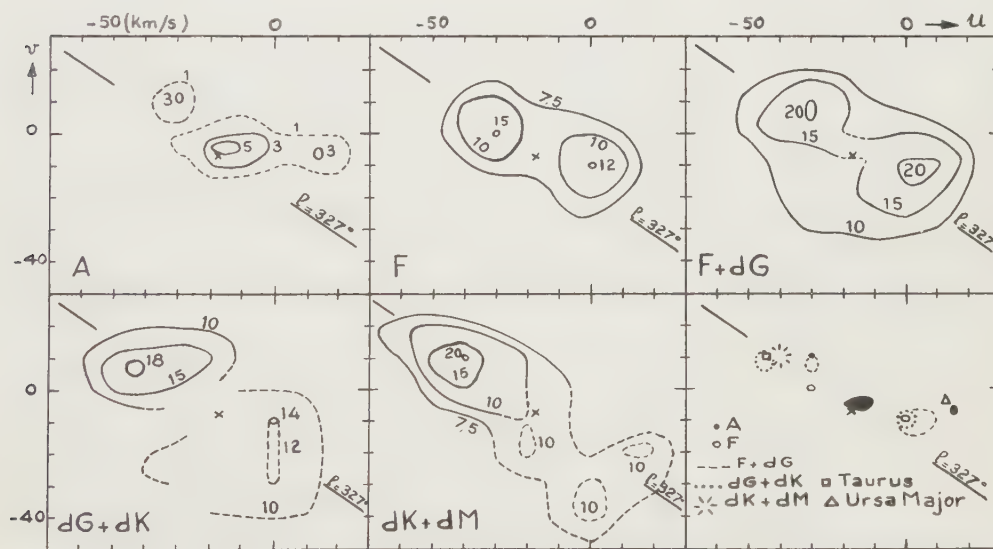
$G_0^a(z/p)$ étant construite au moyen de la f. r. $f_2(t) = 1 - e^{-pt}$ ($R(p) > 0$).

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur les points de fréquence maximum dans la distribution des vitesses particulières des étoiles plus proches que 20 parsecs.*
Note de M. JEAN DELHAYE, présentée par M. André Danjon.

Strömberg ⁽¹⁾ a déterminé le mouvement du Soleil et les éléments de l'ellipsoïde des vitesses particulières à partir des vitesses spatiales des étoiles plus proches que 20 parsecs. A défaut de la liste complète de ces vitesses, il donne dans une figure (*fig. 3*, p. 18) le nuage des extrémités des vecteurs-vitesses projetés sur le plan galactique; il est donc possible d'extraire de cette figure les nuages correspondant aux différents types spectraux et d'en étudier la *structure interne*, étude qui n'a pas été faite par Strömberg.

Ces étoiles sont peu nombreuses et l'on peut s'attendre à des effets de sélection. Il semble cependant que ces difficultés n'ont pas de répercussion sur les résultats présentés dans cette Note, du moins sur leur signification qualitative.

On peut obtenir une image de la structure des nuages en traçant des *courbes d'égale densité*. Des dénombrements ont été effectués dans des carrés de côtés parallèles aux axes $u(l=0^\circ)$ et $v(l=90^\circ)$ et de 10 km/s de longueur. Pour



lisser les nombres ainsi obtenus, on a affecté à chaque sommet du réseau ainsi tracé un nombre égal à la somme des résultats fournis par les dénombrements pour les quatre carrés ayant un sommet commun en ce point. Ce sont

(¹) *Astrophys. J.*, 104, 1946, p. 12.

ces nombres lissés qui ont été portés sur les figures : une étoile γ est donc représentée par quatre unités. Pour les étoiles dG , dK et dM , les densités sont faibles en raison de la plus grande extension du nuage ; ces types ont donc été réunis deux à deux ; le type F a été considéré isolément et il a été aussi combiné au type G . Ce sont ces courbes d'égale densité qui sont données dans la figure ci-dessus.

Pour les étoiles A , les extrémités des vecteurs-vitesses sont situées dans une portion plus restreinte du plan (u, v) : les carrés de 10 km/s de côté ont été remplacés par des carrés de 5 km/s. Les courbes correspondantes sont aussi données dans la figure.

Les courbes de faible densité sont évidemment très incertaines : elles ont été tracées pour indiquer les dimensions globales du nuage.

On a porté sur les différentes parties de la figure le centre théorique du nuage tel qu'il est défini par le mouvement *classique* du Soleil : ce point est représenté par le signe \odot .

On voit que ce point ne correspond jamais pour ces étoiles à un point de fréquence maximum. Les points de fréquence maximum en sont au contraire éloignés et situés dans des régions assez bien définies du plan (u, v) . C'est ce que montre la dernière partie de la figure, sur laquelle on a porté ces points pour les différents types spectraux. On y a aussi porté les points de vitesse des courants bien connus de la Grande Ourse et du Taureau. La considération de ces points de fréquence maximum met en évidence deux *régions de perturbation* assez éloignées du centre théorique, l'une voisine du courant de la Grande Ourse, l'autre de celui du Taureau.

Pour les étoiles A on trouve en outre un point de fréquence maximum voisin du centre théorique. Le petit nombre des étoiles A plus proches que 20 parsecs ne permet pas une détermination précise de la position de ce point, mais un ensemble plus important de vitesses d'étoiles de type A a été étudié dans un travail antérieur ⁽²⁾.

La distribution des vitesses des naines proches est donc très différente de celle des étoiles précédemment étudiées ⁽²⁾ (géantes plus éloignées : en gros, d'une centaine de parsecs). Des perturbations de vitesse relativement grande, du type des courants *élargis* de la Grande Ourse et du Taureau, semblent jouer un rôle prépondérant dans le cas des naines, tandis que la région des petites vitesses apparaît anormalement pauvre.

⁽²⁾ J. DELHAYE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 58; *Bull. Astron.*, 16, 1952, p. 221.

ÉLECTRICITÉ. — *Alternateur à très faible vitesse destiné à l'étude du travail musculaire humain*. Note de MM. **ANDRÉ GUILBERT** et **MAURICE CARA**, présentée par M. Georges Darrieus.

Les recherches entreprises sur la physiologie du travail, principalement en vue de l'expertise des incapacités fonctionnelles ⁽¹⁾, nous ont amenés à considérer des épreuves d'effort parfaitement étalonné ⁽²⁾, principalement pour la puissance instantanée. L'enregistrement de la puissance instantanée est alors une nécessité si l'on ne veut pas s'exposer à de graves mécomptes.

Comme aucun des appareils utilisés pour la mesure du travail musculaire ne peut mesurer cette puissance ⁽³⁾, nous avons été conduits à créer et à mettre au point un dispositif ergographique nouveau, à inertie pratiquement nulle. Ce dispositif est composé d'un alternateur triphasé à très faible vitesse entraîné directement par une manivelle, ou un pédalier, par conséquent sans aucun intermédiaire ni démultiplication. Le rotor inducteur est à 12 pôles ce qui donne six périodes par révolution, soit en pratique une fréquence de 4 à 8 Hz ; ce rotor a été allégé au maximum pour réduire son inertie. Le couplage en étoile des enroulements du stator, le raccourcissement du pas, l'inclinaison des encoches, les faibles fuites et la faible réaction d'induit, la forme spéciale des pièces polaires ont permis d'éliminer toute trace d'harmoniques ⁽⁴⁾. Le couple résistant est, par suite, rigoureusement indépendant de la position du rotor, fait parfaitement confirmé à l'expérience. Le stator débite sur trois résistances équilibrées constantes et le réglage du couple résistant se fait exclusivement par la variation de l'excitation du rotor. Ainsi, les pertes de l'alternateur, qui se réduisent pratiquement à l'effet joule en raison de la faible vitesse et de la très basse fréquence, sont-elles une fraction constante de la puissance totale. Le rendement de l'alternateur est alors le même à toutes les charges.

⁽¹⁾ M. CARA, *Arch. Malad. Prof.*, 11, n° 6, 1950, p. 613-624.

⁽²⁾ M. CARA, *C. R. Soc. Biol.*, 146, n° 5, 1952, p. 362-365.

⁽³⁾ Les appareils inscripteurs utilisés par les physiologistes pour étudier le moteur musculaire sont en général constitués par une dynamo à courant continu, entraînée par des engrenages à l'aide d'une manivelle ou d'un pédalier. La dynamo débite sur une résistance réglable. Les inerties dues aux grandes vitesses de rotation, les chutes de tension aux balais et les irrégularités des engrenages font que la puissance mesurée au wattmètre est une puissance moyenne, que le rendement de la dynamo est variable avec la charge et que sa valeur est incertaine par suite de l'inconstance des frottements.

⁽⁴⁾ A. GUILBERT, *Théorie, Fonctionnement et Calcul des machines électriques* (Dunod), Tome II (en préparation) ; chap. I et II.

L'inscription de la puissance instantanée est faite par un wattmètre enregistreur spécial à deux équipages connectés suivant le montage classique donnant, à tout instant, la somme des puissances sur les trois phases. Cette puissance étant constante si rien ne varie, le wattmètre donne une indication parfaitement stable, absolument insensible à la fréquence, même aux plus basses vitesses. Grâce à cela l'étalonnage du wattmètre a pu être contrôlé par la chute d'un poids à très faible vitesse, l'arbre du rotor servant de treuil.

Cet appareillage est utilisé par les Houillères du Bassin de Lorraine, à Merlebach. Il est extrêmement robuste; sa partie mécanique ne comporte ni transmission, ni chaîne, ni engrenage et sa partie électrique aucun contact mobile dans le circuit de mesure.

Des mesures de la puissance musculaire avec contrôle de la consommation d'oxygène au spiropgraphe ont été entreprises sur des sujets normaux et sur des sujets pathologiques, à la manivelle et au pédalier comparativement. Nous avons ainsi mesuré, chez des mineurs et chez des expérimentateurs entraînés, des efforts de près de 1 kW pendant quelques dizaines de secondes. Ces résultats seront publiés ultérieurement dans les *Comptes rendus de la Société de Biologie*.

MAGNÉTISME. — *Effet paramagnétique par diffusion, à haute température, d'ions soufre dans le bromure d'argent*. Note (*) de M. **NICOLAS PERAKIS**, transmise par M. Gaston Dupouy.

1. Du bromure d'argent contenant des traces de sulfure d'argent a été obtenu à haute température par Stasiw et Teltow ⁽¹⁾. Pour former ce cristal mixte, deux ions Br^- doivent être éliminés pour chaque ion S^{--} incorporé dans AgBr , de sorte que dans le cristal il doit y avoir au moins autant de vacances Br^- qu'il y a d'ions S^{--} . Mitchell ⁽²⁾ admet que la vacance Br^- supplémentaire est occupée par un électron. Cela revient à substituer à l'ion divalent S^{--} un ion monovalent S^- et un centre F, indépendants l'un de l'autre dans le réseau, selon Mitchell. Cette substitution, élément fondamental de la théorie de la formation de l'image latente photographique de Mitchell, comporte un effet paramagnétique, l'ion S^- centre F, qui remplace l'ion S^{--} diamagnétique, étant théoriquement paramagnétique.

Considérant l'ion monovalent S^- comme transitoire, il est possible de substituer au paramagnétisme supposé de cet ion le paramagnétisme expérimentalement établi de l'ion divalent Ag^+ , sans rompre l'équilibre électrique

(*) Séance du 30 mars 1953.

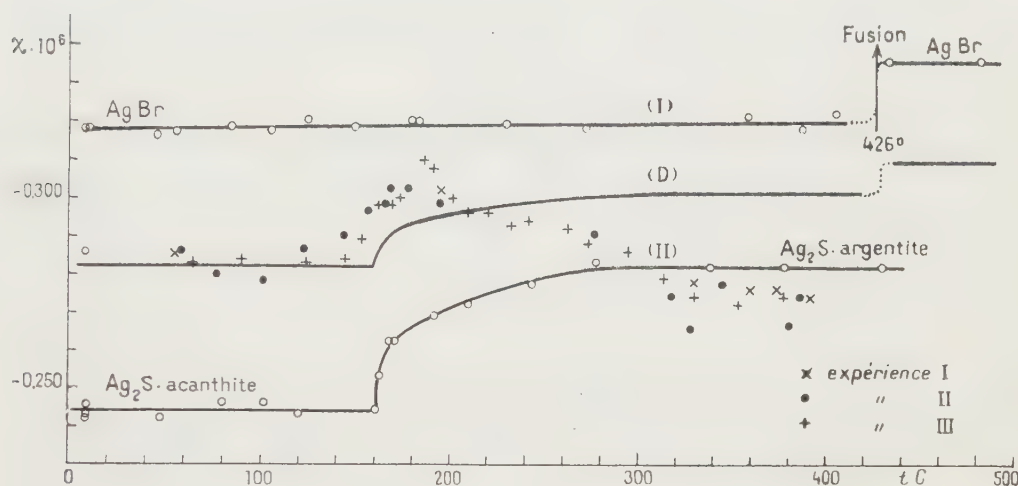
(1) *Ann. Physik*, 40, 1941, p. 181 et 1, 1947, p. 261.

(2) *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 249.

du cristal muni de centres F, simplement en rétablissant l'ion soufre dans sa valence normale : $\text{Ag}^+[\text{S}^- \text{ centre F}]_{\text{para}} \rightarrow \text{S}^{--}[\text{Ag}^{++} \text{ centre F}]_{\text{para}}$.

L'ion Ag^{++} a un paramagnétisme de Weiss ⁽³⁾ : $0,390 = \chi_A(T + 27)$. Son moment, 1,77, et celui 1,73 ($^2\text{S}_{1/2}$) du centre F donneraient pour la phase paramagnétique équivalente « Ag^{++} centre F » un moment de $2 \times 1,73 \mu_B$ environ. L'effet magnétique résultant de l'hypothèse de Mitchell serait donc considérable; il était intéressant d'essayer de le mettre en évidence.

2. Les microcristaux de bromure et de sulfure d'argent utilisés étaient purs. Les susceptibilités étaient mesurées au moyen du pendule de translation, qui manque plutôt de sensibilité pour de telles recherches. Les substances étaient scellées dans des ampoules de quartz, dans le vide à l'abri de la lumière.



a. *Bromure d'argent*, cristaux cubiques du type NaCl. — Son diamagnétisme est pratiquement constant, $\chi = 0,319 \cdot 10^{-6}$, de la température ordinaire jusqu'au voisinage du point de fusion (426°C), où il augmente de 5 % environ (courbe I).

b. *Sulfure d'argent*. — Son diamagnétisme, d'abord constant,

$$\chi = -0,244 \cdot 10^{-6},$$

augmente brusquement vers 160°C et continue à croître jusqu'aux environs de 280°C , après quoi il redevient constant $\chi = -0,282 \cdot 10^{-6}$ (courbe II). Ce changement brusque de susceptibilité correspond à un changement du réseau de Ag_2S , qui de rhombique (acanthite) devient cubique (argente), du type Cu_2O .

c. *Bromure et sulfure d'argent en contact*. — Trois ampoules ont été étudiées, correspondant aux expériences I, II et III du graphique. Dans l'une des

(3) N. PERAKIS et L. CAPATOS, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 391.

ampoules (expérience II) les substances étaient mélangées, dans les deux autres simplement superposées. La courbe (D) a été obtenue additivement à partir des courbes (I) et (II), la moyenne des masses AgBr et Ag₂S mises en expérience étant respectivement 0,5960 et 0,5796 g. Ainsi qu'on peut le voir sur le graphique, une phase paramagnétique apparaît vers 220°C dont le maximum de densité se situe autour de 360°.

La différence maximum entre les susceptibilités mesurée et calculée, est $\Delta\chi = (-0,271 + 0,301) \cdot 10^{-6} = +0,030 \cdot 10^{-6}$ pour $T \simeq 630^\circ\text{K}$. La moitié seulement de cette différence étant due à l'ion Ag^{++} , on calculera la masse m d'argent divalent par gramme de « mélange » ($\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$) au moyen de la relation $1/2 \Delta\chi = 1/2 (\chi_{\text{para}} - \chi_{\text{Ag}_2\text{S}})m$, où $\chi_{\text{para}} \simeq 2\chi_{\text{Ag}^{++}} = 2 \cdot 5,738 \cdot 10^{-6}$ et $\chi_{\text{Ag}_2\text{S}} = -0,282 \cdot 10^{-6}$ sont respectivement les coefficients d'aimantation de la phase paramagnétique « Ag^{++} centres F » et de Ag_2S , à 630° K. On trouve $m = 0,0026$ g. Comme dans 1 g de « mélange », il y a 0,7204 g de Ag^+ , la proportion d'argent divalent induit est 0,36 %.

3. Les résultats de ces mesures paraissent confirmer les idées de Mitchell sur la formation de l'image latente, bien que la phase paramagnétique induite à haute température disparaisse quand le système est ramené à la température ambiante, mais pas immédiatement, semble-t-il. C'est précisément à la suite d'indices répétés d'un magnétisme résiduel de quelque durée que j'ai dû éliminer tous les résultats obtenus à basse température avec du matériel primitivement porté à haute température, où du soufre avait diffusé. Aussi seule l'expérience III est-elle complète, réalisée pratiquement par températures croissantes. Il n'en demeure pas moins que la phase paramagnétique « S^- centres F », se détruit rapidement une fois le système ramené à la température ambiante, ce qui pourrait s'expliquer par la formation de Ag_2S , dont le diamagnétisme moléculaire à basse température se confond avec celui de AgBr ($-60 \cdot 10^{-6}$).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *De l'influence des chocs magnétiques sur l'énergie cinétique de l'électron*. Note (*) de M. L. KOŁODZIEJCZYK, présentée par M. Louis de Broglie.

Le but de notre étude est de chercher l'influence des chocs magnétiques sur l'énergie cinétique des électrons.

Les équations du mouvement de l'électron sous l'influence du choc magnétique sont les suivantes :

$$(1) \quad \Delta(m\dot{r}) = \frac{e}{c} \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_{t_0 - \frac{\tau}{2}}^{t_0 + \frac{\tau}{2}} [\dot{r} \times \vec{H}] dt.$$

(*) Séance du 23 mars 1953.

Pour simplifier nos expressions, nous supposons que le vecteur \vec{H} ait des composantes $H_x = H_y = 0$; $H_z = H$.

L'équation (1) peut s'écrire en notation scalaire :

$$(2) \quad \begin{cases} m(\dot{x}^+ - \dot{x}^-) = \frac{e}{c} \lim_{\tau=0} \int_{t_0 - \frac{\tau}{2}}^{t_0 + \frac{\tau}{2}} \dot{y} H dt, \\ m(\dot{y}^+ - \dot{y}^-) = -\frac{e}{c} \lim_{\tau=0} \int_{t_0 - \frac{\tau}{2}}^{t_0 + \frac{\tau}{2}} \dot{x} H dt, \\ m(\dot{z}^+ - \dot{z}^-) = 0. \end{cases}$$

Supposons que dans l'entourage de $t = t_0$ les composantes de la vitesse \dot{x} et \dot{y} soient des fonctions suivantes du temps :

$$(3) \quad \begin{cases} \dot{x} = \dot{x}^- C_1(t) + \dot{x}^+ C_2(t), \\ \dot{y} = \dot{y}^- C_1(t) + \dot{y}^+ C_2(t), \end{cases}$$

Les fonctions C_1 et C_2 sont définies de la manière que voici pour $t < t_0$:

$$C_1(t) = 1, \quad C_2(t) = 0;$$

pour $t > t_0$:

$$C_1(t) = 0, \quad C_2(t) = 1.$$

En portant les expressions (3) dans les deux premières équations du système (2) et en tenant compte des propriétés des fonctions $C_1(t)$ et $C_2(t)$, nous obtenons

$$(4) \quad \begin{cases} m(\dot{x}^+ - \dot{x}^-) = \frac{e}{c} \dot{y}^- \lim_{\tau=0} \int_{t_0 - \frac{\tau}{2}}^{t_0} H dt + \frac{e}{c} \dot{y}^+ \lim_{\tau=0} \int_{t_0}^{t_0 + \frac{\tau}{2}} H dt, \\ m(\dot{y}^+ - \dot{y}^-) = -\frac{e}{c} \dot{x}^- \lim_{\tau=0} \int_{t_0 - \frac{\tau}{2}}^{t_0} H dt - \frac{e}{c} \dot{x}^+ \lim_{\tau=0} \int_{t_0}^{t_0 + \frac{\tau}{2}} H dt. \end{cases}$$

Je nomme $\lim_{\tau=0} \int_{t_0 - \frac{\tau}{2}}^{t_0} H dt$ l'impulsion gauche et je la désigne par H^- .

D'une manière analogue j'appelle $\lim_{\tau=0} \int_{t_0}^{t_0 + \frac{\tau}{2}} H dt$ l'impulsion droite et je la désigne par H^+ .

En introduisant les notations $(e/mc) H^- = h^-$ et $(e/mc) H^+ = h^+$ dans (4), ces équations s'écrivent

$$\begin{aligned} \dot{x}^+ - \dot{x}^- &= \dot{y}^- h^- + \dot{y}^+ h^+, \\ \dot{y}^+ - \dot{y}^- &= -\dot{x}^- h^- - \dot{x}^+ h^+. \end{aligned}$$

En résolvant ces équations par rapport aux inconnues \dot{x}^+ et \dot{y}^+ , on obtient

$$\dot{x}^+ = \frac{\dot{x}^- |1 - h^+ h^-| + \dot{y}^- |h^+ + h^-|}{1 + (h^+)^2},$$

$$\dot{y}^+ = \frac{-\dot{x}^- |h^+ + h^-| + \dot{y}^- |1 - h^+ h^-|}{1 + (h^+)^2}.$$

Par élévation des deux côtés au carré et addition membre à membre, on reçoit

$$[(\dot{x}^+)^2 + (\dot{y}^+)^2] = [(\dot{x}^-)^2 + (\dot{y}^-)^2] \frac{1 + (h^+)^2}{1 + (h^-)^2}.$$

Ce qui s'écrit aussi

$$(v_{xy}^+)^2 = (v_{xy}^-)^2 \frac{1 + (h^+)^2}{1 + (h^-)^2}.$$

La différence de l'énergie cinétique avant et après le choc est égale à

$$\Delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} m [(\dot{x}^-)^2 + (\dot{y}^-)^2 + (\dot{z}^-)^2] - \frac{1}{2} m [(\dot{x}^+)^2 + (\dot{y}^+)^2 + (\dot{z}^+)^2]$$

$$= \frac{1}{2} m [(v_{xy}^+)^2 - (v_{xy}^-)^2] = \frac{1}{2} m (v_{xy}^-)^2 \frac{(h^-)^2 - (h^+)^2}{1 + (h^-)^2}.$$

Posons

$$\frac{1}{2} m (v_{xy}^-)^2 = \mathcal{F}_{xy}^-,$$

alors

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{F}_{xy}^- \frac{(h^-)^2 - (h^+)^2}{1 + (h^+)^2},$$

$$\Delta \mathcal{F} \neq 0 \quad \text{si} \quad |h^-| \neq |h^+|.$$

On voit sur cette expression que le choc magnétique peut causer un changement de l'énergie cinétique. Le choc peut être causé par exemple par une onde électromagnétique solitaire, qui consiste dans des sauts de la composante magnétique. Un train de pareilles ondes pourra contribuer à la destruction des édifices atomiques.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Expression générale du tenseur de conductivité et du tenseur diélectrique dans un milieu ionisé. Applications diverses : effet Hall et généralisation de la formule de mobilité de Langevin.* Note (*) de MM. THÉO KAHAN et RAYMOND JANCEL, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule l'approximation d'ordre 1 de la fonction de répartition des électrons dans un gaz ionisé soumis à l'action d'un champ magnétique et électrique croisés; on en déduit la vitesse de diffusion des électrons d'où l'expression du tenseur de conductivité et du tenseur diélectrique. Ces résultats permettent de calculer le coefficient de Hall et d'obtenir une forme généralisée de la formule de Langevin.

(*) Séance du 8 avril 1953.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, nous avons calculé l'approximation d'ordre zéro, $f_2^{(0)}$, de la fonction de répartition des électrons libres dans un gaz ionisé soumis à l'action d'un champ magnétique constant et d'un champ électrique oscillant. Les fonctions $\alpha_2^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\xi_2^{(1)}$, $\eta_2^{(1)}$, qui déterminent l'approximation d'ordre 1, s'expriment en fonction de $f_2^{(0)}$ sous la forme suivante (avec des notations identiques) :

$$(1) \quad \alpha_2^{(1)} = 6m_2 v_2 f_2^{(0)} \left[\frac{1}{6kTA + \Gamma_2^2 m_1 l} \right],$$

$$(2) \quad \beta_2^{(1)} = 6m_2 \omega l \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon} f_2^{(0)} \left[\frac{1}{6kTA + \Gamma_2^2 m_1 l} \right],$$

$$(3) \quad \xi_2^{(1)} = 6e_2 l f_2^{(0)} \left[\frac{1}{6kTA + \Gamma_2^2 m_1 l} \right] \left[\frac{l^2 \omega^2}{l^2 \omega^2 + v_2^2} \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon} - \frac{v_2^2}{l^2 \omega^2 + v_2^2} \right],$$

$$(4) \quad \eta_2^{(1)} = -6e_2 \omega \frac{l^2}{l^2 \omega^2 + v_2^2} \frac{2v_2}{1+\varepsilon} f_2^{(0)} \left[\frac{1}{6kTA + \Gamma_2^2 m_1 l} \right].$$

Ces fonctions permettent de calculer la vitesse de diffusion des électrons libres; soit \vec{w}_2 cette vitesse : la densité de courant correspondante est $\vec{I} = n_2 e_2 \vec{w}_2$, où n_2 est le nombre d'électrons libres par unité de volume. Il vient, d'après la définition de \vec{w}_2 :

$$(5) \quad \vec{I} = n_2 e_2 \vec{w}_2 = \frac{4\pi n_2 e_2}{3} \left\{ \left[\int_0^\infty (\alpha_2^{(1)} \cos \omega t + \beta_2^{(1)} \sin \omega t) v_2^4 dv_2 \right] \vec{\Gamma}_2 + \left[\int_0^\infty (\xi_2^{(1)} \cos \omega t + \eta_2^{(1)} \sin \omega t) v_2^4 dv_2 \right] (\vec{H} \wedge \vec{\Gamma}_2) \right\},$$

d'où, en désignant par J et J' (au facteur $6m_2$ et $6m_2 e_2$ près) les intégrales de (5), on a

$$(6) \quad \vec{I} = 8\pi n_2 e_2 m_2 \left[J \vec{\Gamma}_2 + \frac{e_2}{m_2} J' (\vec{H} \wedge \vec{\Gamma}_2) \right].$$

On peut d'ailleurs écrire avec des notations évidentes :

$$(7) \quad J = K_1 \cos \omega t + \omega K_2 \sin \omega t,$$

$$(8) \quad J' = K'_1 \cos \omega t - 2\omega K'_2 \sin \omega t.$$

La connaissance de $f_2^{(0)}$ et des intégrales K_1 , K_2 , K'_1 , K'_2 détermine les propriétés électriques du milieu ionisé.

1° *Tenseur de conductivité*. — Soient $(0, 0, H)$ les composantes de \vec{H} et (E_x, E_y, E_z) celles du champ électrique \vec{E} . On a, en posant $\mu = 8\pi n_2 e_2^2$;

$$I_x = \mu J E_x - \mu J' \frac{e_2 H}{m_2} E_y, \quad I_y = \mu J' \frac{e_2 H}{m_2} E_x + \mu J E_y, \quad I_z = \mu J E_z;$$

(1) R. JANCEL et T. KAHAN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 788.

d'où pour le tenseur de conductivité :

$$(9) \quad \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \mu J, \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\mu J' \frac{e_2 H}{m_2}, \quad \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0.$$

2° *Tenseur diélectrique.* — En posant $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{I}$ et en définissant le tenseur diélectrique par la relation $D_\mu = \sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu} E_\nu$, on a immédiatement d'après (9)

$$(10) \quad \begin{cases} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 1 + 4\pi\mu J, & \varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{yx} = -4\pi\mu J' \frac{e_2 H}{m_2}, \\ \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = 0. \end{cases}$$

3° *Coefficient de Hall.* — Pour l'obtenir prenons un champ électrique statique ($\omega = 0$) et supposons que $E_z = 0$. On a dans ce cas $I_z = 0$ et $J = K_1$, $J' = K'_1$. Faisons tourner les axes de sorte que $I_y = 0$; E_y et E_x sont alors liés par la relation

$$E_y = -\frac{J'}{J} \frac{e_2 H}{m_2} E_x = -\frac{K'_1}{K_1} \frac{e_2 H}{m_2} E_x.$$

D'où

$$I_x = I = \frac{\mu E_x}{K_1} \left[K_1^2 + K_1'^2 \frac{e_2^2 H^2}{m_2^2} \right].$$

Le coefficient de Hall est alors donné par

$$(11) \quad R = \frac{E_y}{I} = -\frac{K'_1}{\mu} \frac{e_2 H}{m_2} \left[\frac{1}{K_1^2 + K_1'^2 \frac{e_2^2 H^2}{m_2^2}} \right].$$

Posons $e_2 l = \nu$ (nombre de chocs par unité de temps) et $s = e_2 H / m_2$ (gyro-fréquence) : si $f_2^{(0)}$ est maxwellien et si $\nu/s \gg 1$ on peut montrer que l'expression (11) tend vers la formule connue :

$$R = \frac{3\pi}{8} H \frac{1}{n_2 e_2}.$$

4° *Déviation d'un faisceau d'électrons et formule de Langevin.* — Choisissons un système d'axes tel que Ox soit parallèle à \vec{E} , Oy à $(\vec{H} \wedge \vec{E})$, Oz complétant le trièdre (ce qui ne diminue pas la généralité). Les vecteurs \vec{E} et \vec{H} ont alors respectivement pour composantes $(E, 0, 0)$ et $(H_x, 0, H_z)$; d'où pour le courant :

$$(12) \quad I_x = \mu J E, \quad I_y = \mu J' \frac{e_2 H_z}{m_2} E, \quad I_z = 0$$

et la déviation du faisceau d'électrons est donnée par

$$(13) \quad D = \frac{I_y}{I_x} = \frac{e_2 H_z}{m_2} \frac{J'}{J}.$$

Les formules (12) constituent une généralisation de la formule de mobilité des ions de Langevin, pour le cas où l'on a un champ magnétique superposé à un champ électrique oscillant d'intensité et de fréquence quelconques. Si H est nul et si E et ω sont petits, on peut retrouver à partir de (12) la formule de Langevin. La discussion de ces formules ainsi que la comparaison avec celles établies d'une autre façon par L. G. H. Huxley⁽²⁾ font l'objet d'une étude en cours.

SPECTROSCOPIE. — *Perturbation de la bande infrarouge fondamentale de l'acide chlorhydrique par l'azote et l'argon comprimés jusqu'à 1000 atm.* Note (*) de MM. **ROGER COULON**, **BORIS OKSENGORN**, **STÉPHANE ROBIN** et **BORIS VODAR**, présentée par M. Eugène Darmon.

La structure de rotation se conserve à plus haute pression avec l'argon. Avec l'azote, il apparaît un maximum d'absorption vers le centre de la bande, qui pourrait être une branche Q induite par la pression.

La position et la forme de la bande de vibration-rotation infrarouge de ClH en solution dépend considérablement de la nature des solvants⁽¹⁾,⁽²⁾. Comme les interprétations formulées jusqu'ici ne semblent pas reposer sur des bases très solides, nous avons voulu étudier la perturbation progressive apportée par des milieux en densité variable. L'appareillage a été déjà décrit⁽³⁾; le spectromètre Perkin-Elmer est muni d'un prisme de LiF ; ClH a été purifié par distillation, et N_2 et A sont du type commercial le plus pur⁽³⁾. La figure 1 représente les variations du coefficient d'extinction ε (défini par $\varepsilon = l/\log_{10}(I_0/I)$, avec $l = 2$ cm dans notre cas) en fonction du nombre d'onde ν pour diverses densités d'azote et d'argon évaluées en amagats (la pression partielle de ClH étant ramenée à 1 atm).

L'influence de N_2 est nettement différente de celle de A pour des densités comparables. La structure de rotation encore visible pour la branche P à 350 Amagats avec A est déjà disparue à 170 Amagats avec N_2 . D'autre part, avec A , la bande présente encore, aux plus hautes densités atteintes, les deux maxima caractérisant les branches P et R. Avec N_2 , au contraire, il apparaît vers 130 Amagats un maximum M dont la fréquence reste assez voisine (à 10 cm^{-1} près) de la branche Q interdite de ClH non perturbé. L'intensité

(²) L. G. H. HUXLEY, *Phil. Mag.*, **23**, 1937, p. 442 et *Proc. of Phys. Soc.*, **64**, 1951, p. 844.

(*) Séance du 8 avril 1953.

(¹) W. WEST et R. T. EDWARDS, *J. Chem. Phys.*, **5**, 1937, p. 14.

(²) W. GORDY et P. C. MARTIN, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1939, p. 99.

(³) M^{me} J. GRANIER-MAYENCE, S. ROBIN et B. VODAR, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1357.

de M croît rapidement avec la pression et aux plus hautes densités, la bande ne présente plus qu'un seul maximum, comme pour CH_4 gazeux comprimé, liquide ⁽⁴⁾ ou en solution dans certains solvants ⁽¹⁾. L'intensité totale, $I = \int \varepsilon(\nu) d\nu \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$, représentée par la figure 2 croît linéairement avec la densité de A ou N_2 , mais plus vite avec N_2 (aux basses pressions on trouve une croissance plus rapide, mais cela n'est dû qu'à une résolution insuffisante) [cf. ⁽⁵⁾]. Cette variation linéaire est caractéristique d'une absorption induite

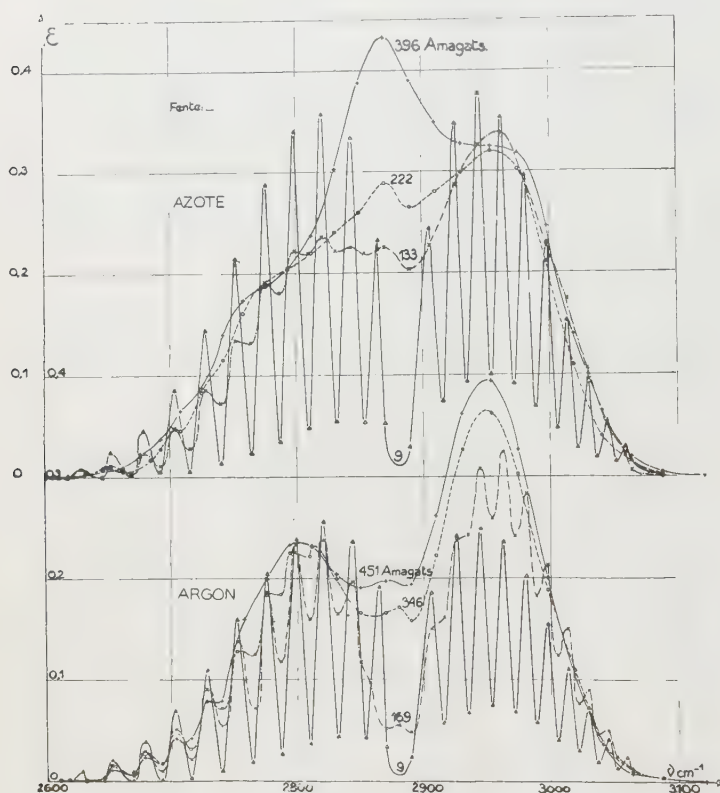


Fig. 1.

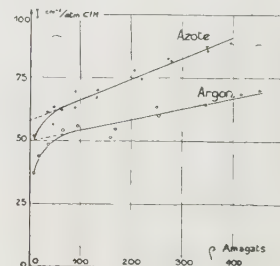


Fig. 2.

par chocs moléculaires. Toutefois ici, comme dans le cas des bandes ν_3 et ν_4 de CH_4 ⁽⁵⁾, il s'agit de fréquences de vibration actives dans l'infrarouge, et non de bandes entièrement interdites comme celles de H_2 , N_2 et O_2 ⁽⁶⁾. Aussi pour avoir l'absorption induite faut-il soustraire l'intensité de la bande non perturbée I_0 , qu'on obtient par extrapolation des droites de la figure 2 jusqu'à

⁽¹⁾ W. WEST, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1939, p. 795.

⁽²⁾ H. L. WELSH et coll., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1951, p. 340; **20**, 1952, p. 1646.

⁽⁶⁾ H. L. WELSH, M. F. CRAWFORD, J. F. Mac DONALD et coll. *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 1264; **80**, 1950, p. 469.

une densité nulle ⁽⁷⁾. Toutefois la pente de ces droites donne directement l'absorption induite par molécule perturbatrice.

Contrairement au cas des bandes ν_3 et ν_4 de CH_4 , dans ClH la branche Q est interdite et il semble bien que la bande M soit une branche Q apparaissant sous l'effet de la pression; d'ailleurs la variation de l'intensité intégrée des branches P et R est faible (*fig. 1*) et la figure 2 donnerait donc approximativement la variation de l'intensité de la branche Q. Il est probable que chaque fois qu'on observe une bande unique pour ClH ⁽¹⁾, ⁽⁴⁾, il s'agit d'une branche Q plus ou moins déplacée. Une interprétation quantitative ne peut être basée que sur des calculs détaillés des perturbations des transitions intéressées. Cependant, qualitativement, l'apparition d'une branche Q est en accord avec la prédominance des règles de sélection Raman dans le cas des absorptions induites qui sont dues au champ électrique des perturbateurs. Mais il faut remarquer que la structure de rotation reste, jusqu'à sa disparition complète, celle des branches P et R, et ne semble pas tendre vers celle des branches S et O de l'effet Raman (sauf peut-être par la faible intensité des raies de rotation voisines du centre). D'autre part, le rôle perturbateur de A et N_2 sur le profil de la bande de vibration de H_2 est à peu près identique ⁽⁸⁾; dans le cas de ClH , on voit au contraire que N_2 diatomique gêne davantage la rotation que l'atome sphérique d'argon.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les niveaux énergétiques des noyaux*. Note de M. **FÉLIX JOACHIM WIŚNIEWSKI**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note antérieure ⁽¹⁾, on a montré que les niveaux énergétiques des noyaux de Li_7 , Be_8 , O_{11} , B_{11} , C_{12} et C_{13} sont représentés par la formule :

$$(A) \quad E_n = K n(n+1)$$

et, par suite, peuvent être interprétés comme des niveaux de rotation.

A présent on montrera que la même formule (A) représente les niveaux énergétiques de Ne_{20} , Ne_{24} , Mg_{24} , Mg_{25} , Mg_{26} , Al_{28} , et S_{34} qui, par cela même, peuvent être aussi interprétés comme des niveaux de rotation. On peut donc traiter les noyaux comme des corps solides à l'exemple des cristaux.

⁽⁷⁾ Nos mesures, qui n'ont pas eu pour but la détermination de I_0 , en donnent néanmoins un ordre de grandeur en accord avec des mesures antérieures : par exemple $65 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$ ⁽⁸⁾, et l'on peut en déduire une valeur raisonnable de $d\mu/dr$ pour $r=r_0$ du moment polaire avec la distance internucléaire.

⁽⁸⁾ S. S. PENNER et D. WEBER, *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 1048.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, **233**, 1952, p. 364.

Dans le tableau I, sont réunis les niveaux calculés d'après (A) et les nombres déterminés expérimentalement qui leur correspondent ⁽²⁾.

TABLEAU I.
(A) $E(n) = Kn(n+1) \text{ MeV.}$

Élément.	Ne ₂₀ *	Ne ₂₁ *	Mg ₂₄ *	Mg ₂₅ *	Mg ₂₆ *	Al ₂₈ *	S ₃₄ *
K.....	0,750	0,145	0,690	0,112	0,137	0,400	0,212
$n=1$ { A.....	1,50	0,29	1,38	0,224	0,274	0,80	0,424
{ Exp....	1,50	0,31	1,38	—	0,27	0,80	—
$n=2$ { A.....	4,50	0,87	4,14	0,672	0,822	2,40	1,27
{ Exp....	4,20	—	4,14	0,70	—	2,3	1,2
$n=3$ { A.....	9,00	1,74	8,28	1,34	1,64	4,8	2,54
{ Exp....	9,00	1,75	8,10	1,35	1,74	4,7	2,6
$n=4$ { A.....	15,0	2,83	13,8	2,24	2,74	8,00	4,24
{ Exp....	—	2,83	—	2,25	2,74	—	4,20
$n=5$ { A.....	22,5	4,35	20,7	3,36	4,11	12,0	6,36
{ Exp....	—	—	—	3,41	4,0	—	6,37
$n=6$ { A.....	31,5	6,09	23,98	4,70	5,75	16,8	8,9
{ Exp....	—	—	—	4,71	—	—	—

Dans le tableau II sont réunies les valeurs numériques des moments d'inertie, ainsi que les rayons de giration correspondants.

TABLEAU II.
(B) $I = 34 \cdot 10^{-50} / K.$

Élément.	$I \cdot 10^{48}$	$K^2 \cdot 10^{26}$	Élément.	$I \cdot 10^{48}$	$K^2 \cdot 10^{26}$
Li ₇	1,416	12,1	C ₁₃	1,53	11,7
Be ₈	1,387	10,4	Ne ₂₀	0,453	1,36
B ₁₀	2,84	17,0	Ne ₂₁	2,34	6,7
B ₁₀	1,988	11,9	Mg ₂₄	0,492	1,12
B ₁₁	3,15	17,1	Mg ₂₅	3,035	6,43
C ₁₁	3,58	19,4	Mg ₂₆	2,49	5,74
C ₁₂	3,4	17,0	Al ₂₈	0,805	1,7
C ₁₃	1,257	96,1	S ₃₄	1,6	2,8

Les moments d'inertie sont calculés d'après la formule

$$(B) \quad I = \frac{34 \cdot 10^{-50}}{K}.$$

Il est à remarquer que les rayons de giration — k — ne sont pas des fonctions croissantes du nombre des nucléons qui forment les noyaux. Il suit de ce fait, que les dimensions des noyaux n'augmentent pas nécessairement avec le nombre des nucléons.

⁽²⁾ Les données numériques sont citées d'après l'article de Kondratief dans les *Uspechi Fizitscheskich nauk*, 38, 1949.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action d'un champ électrique sur l'étalement de certains liquides sur un plan.* Note de MM. **ANDRÉ BRIN** et **PIERRE COTTON**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les gouttes des liquides étudiés sont posées sur des porte-objets de microscope, nettoyés à l'acide sulfurique bouillant et aluminés à leurs deux extrémités. La distance entre les électrodes ainsi constituées est de 0,65 cm (*fig. 1*); elles sont reliées à une source de tension continue, stabilisée, permettant d'atteindre 2000 V. Un dispositif de réglage permet de rendre horizontale la surface du verre.



Fig. 1.

1. *Acide oléique.* — Les gouttes sont posées directement sur le verre dans une atmosphère sèche. Lorsque la tension est appliquée, on constate que les gouttes d'acide oléique se déforment et s'étalent en direction de l'électrode chargée *négativement* (*fig. 2*). Il y a exception pour les gouttes très proches d'une électrode qui sont presque immédiatement attirées par elle quelle que soit sa polarité. Il suffit d'une tension supérieure à 1200 V environ pour observer ce phénomène. L'étalement est d'autant plus rapide que la goutte est plus grosse. Une imperfection dans le nettoyage de la lame ralentit le phénomène.

2. *Huile de paraffine.* — L'étalement des gouttes d'huile de paraffine n'est pas modifié par l'action du champ électrique, même pour des tensions appliquées de 2000 V (*fig. 2*).

3. *Solutions d'acide oléique dans une huile de paraffine.* — Les solutions de concentrations supérieures à 8 % réagissent comme l'acide oléique, celles de concentrations inférieures à 4 % comme l'huile de paraffine. La rapidité de l'étalement sous l'action du champ varie avec la concentration et passe par un maximum pour les solutions à 20 et à 40 %, qui réagissent au champ dès que la tension atteint 1000 V.

4. *Cas de l'eau.* — Une couche mince de paraffine est coulée sur le verre à la surface du porte-objet et les gouttes d'eau bidistillée sont déposées sur la paraffine dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau. Dans ces conditions, en l'absence du champ, les gouttes ne s'étalent pas. Lorsqu'on applique, entre les électrodes, une tension croissante à partir de 200 V, les gouttes sont déformées et s'étalent vers l'électrode *positive*. Dès qu'une goutte arrive au contact de cette électrode une succession de phénomènes rapides se produit : la goutte envoie un prolongement vers l'électrode négative ; le contact est établi

entre les électrodes ; la plus grosse partie de l'eau s'étale sur l'électrode positive, une partie très faible sur l'électrode négative, le reste est vaporisé ; en même temps se produisent les phénomènes d'électrolyse aboutissant à la destruction d'une partie des électrodes en aluminium.

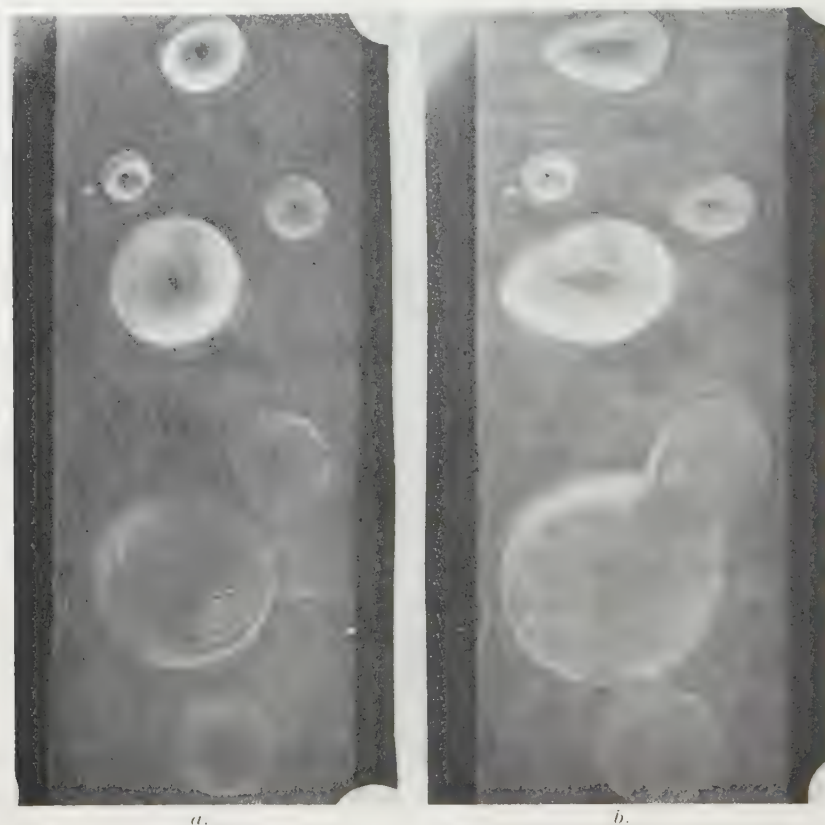


Fig. 2.

En haut : gouttes d'acide oléique. — *En bas* : gouttes d'huile de paraffine.

La photo (a) a été prise quelques instants avant l'établissement du champ ; la photo (b) 20 mn après.

Les autres gouttes, à leur tour, donnent des phénomènes identiques.

La tension pour laquelle se produisent ces phénomènes est d'autant plus faible que la goutte est plus grosse ; il suffit parfois de 200 V. Pour une tension donnée, la rapidité d'exécution de ces mouvements croît avec la grosseur de la goutte ; elle est fortement diminuée lorsque la goutte est souillée par de l'acide oléique.

Pour les petites gouttes, après l'étalement des gouttes plus grosses, on a constaté une migration vers l'électrode positive suivie d'un retour en arrière vers l'électrode négative.

5. *Cas du mercure.* — Les gouttes de mercure posées sur le verre ne sont pas influencées, même par une tension de 2000 V appliquée entre les électrodes.

Influence d'un champ électrique perpendiculaire. — Le champ électrique est créé entre un porte-objet métallisé et une pointe métallique.

Les expériences effectuées avec une tension de 2000 V n'ont permis de mettre en évidence aucun phénomène d'étalement pour l'acide oléique déposé en gouttes sur la lame.

Le mécanisme de ces phénomènes sera étudié dans un prochain mémoire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nitruration du fer au voisinage du point de Curie ferromagnétique.* Note de MM. **GEORGES NURY** et **HUBERT FORESTIER**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La vitesse de nitruration du fer subit deux discontinuités très marquées à 740 et 760°, se traduisant par deux maxima aigus, dus, semble-t-il, le premier au phénomène de transformation magnétique d'une solution solide fer-azote, le second au point de Curie du fer.

Dans une étude précédente ⁽¹⁾, nous avons remarqué que la vitesse de cémentation du fer présentait un maximum aigu et de forte amplitude au point de Curie; nous avons voulu, dans le présent travail, mettre en évidence l'influence de la transformation magnétique sur un autre type de réaction présentant une certaine analogie avec la cémentation : la nitruration du fer.

Cette nitruration était effectuée, pendant 8 h, par le gaz ammoniac pur et sec, dans un four à température constante; les échantillons étaient des fils de fer électrolytique de 25/100 de millimètre de diamètre, ou des cubes de fer A.R.M.C.O. de 15 mm de côté, polis spéculairement sur une face et recuits sous argon, à haute température; les expériences ont été faites entre 500 et 900° C.

Les variations de vitesse de réaction ont été suivies, sur le fil par la variation de la résistance électrique avant et après nitruration; sur les cubes, par la variation de microdureté superficielle, au moyen d'un microduromètre Reichert, à pénétrateur de diamant; un examen micrographique des échantillons est venu confirmer ces deux méthodes.

Les résultats obtenus sont résumés sur les figures 1 et 2.

La figure 1 représente la courbe de variation du rapport R'/R des résistances électriques des fils après et avant nitruration, en fonction de la température de recuit dans NH_3 .

La figure 2 exprime la variation de la microdureté des cubes de fer A.R.M.C.O. en fonction de la température.

L'allure générale de ces deux courbes est semblable et présente trois discontinuités nettes se traduisant par des maxima aigus à 740, 760 et 810°.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 280.

La discontinuité observée à 810° paraît bien résulter de la transformation A_3 du fer; en effet, par l'apport d'azote, ce point de transformation allotropique est abaissé aux environs de cette température, comme l'indique le diagramme fer-azote établi par MM. Portevin et Séférian ⁽²⁾.

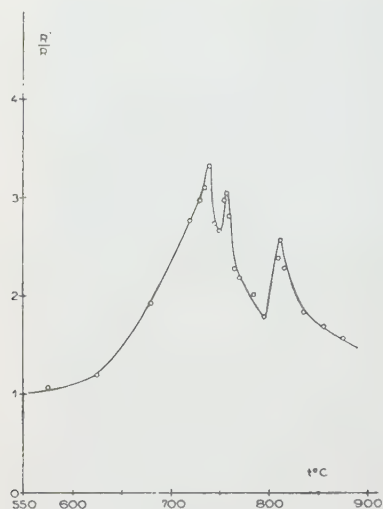


Fig. 1.

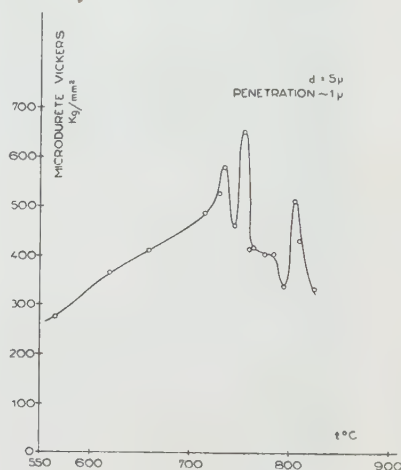


Fig. 2.

L'analyse thermomagnétique *sous vide*, que nous avons effectuée sur nos échantillons, nous a montré que les deux discontinuités observées à 740° et 760° étaient en relation avec des phénomènes de transformations magnétiques; en effet, de ces deux températures, la première, 740° , correspond au point de Curie des échantillons nitrurés à une température égale ou inférieure à 740° ; la seconde, point de Curie du fer, correspond au point de Curie des échantillons nitrurés au-dessus de 740° .

Toutes les courbes thermomagnétiques obtenues présentaient, en outre, deux anomalies irréversibles à 300 et 625° , correspondant à des décompositions, ce qui conduit à penser que nos échantillons sont recouverts par deux couches de nitrures de compositions différentes; par contre, la couche sous-jacente aux nitrures varie suivant que les échantillons sont nitrurés au-dessous et au-dessus de 740° : dans le premier cas ($T < 740^{\circ}$), elle serait formée d'une solution solide ferromagnétique fer-azote ⁽³⁾; la transformation magnétique de cette solution solide à 740° , augmentant la vitesse de nitruration, semble bien être la cause de la discontinuité

⁽²⁾ Revue de Métallurgie, 33, 1936, p. 705; 34, 1937, p. 223; D. SÉFÉRIAN, Thèse, Édition de l'Institut de soudure autogène, Paris, 1935.

⁽³⁾ FRV, Kruppsche Monatshefte, 4, 1923, p. 138; Stahl Eisen, 43, 1923, p. 1271.

observée sur les figures 1 et 2; dans le second cas ($T > 740^\circ$), la couche sous-jacente (point de Curie : 760°) semble être du fer pur et le maximum observé à 760° sur les figures 1 et 2 peut être relié à la transformation magnétique du fer.

Nous voyons, d'après les résultats obtenus dans cette étude, l'influence prépondérante des phénomènes de transformations magnétiques sur l'activité chimique du fer en présence d'azote : non seulement le point de Curie du fer augmente considérablement la réactivité, mais le point de Curie de la solution solide qui se forme exerce une influence analogue. Nous avons, par ailleurs, retrouvé les mêmes phénomènes lors d'une étude sur la nitruration de certains aciers spéciaux, étude qui fera l'objet d'une prochaine publication.

En résumé, le présent travail confirme, de façon certaine, les résultats précédemment obtenus dans l'étude de l'influence des transformations du second ordre sur l'activité chimique de l'état solide (*), (*).

PHOTOCHEMIE. — *Étude cinétique et mécanisme de la photo-oxydation de l'acétaldéhyde liquide*. Note (*) de MM. **PIERRE FILLET**, **MICHEL NICLAUSE** et **MAURICE LETORT**, présentée par M. Paul Pascal.

1. Bowen et Tietz⁽¹⁾ ont examiné sommairement l'oxydation photochimique, par l'oxygène dissous de CH_3CHO en solution dans l'hexane ou l'acide acétique, à la température ordinaire et à la pression atmosphérique de O_2 .

Nous avons étudié à nouveau cette photo-oxydation⁽²⁾, mais à *beaucoup plus basse température* (— 90 à — 40°C) afin de ne pas être gêné dans la dissolution de O_2 par la forte tension de vapeur que manifeste CH_3CHO à la température ambiante et afin d'éliminer l'oxydation thermique dont la vitesse à ces températures devient négligeable devant celle de la réaction photo-

(*) H. FORESTIER et R. LILLE, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 265; **204**, 1937, p. 1254; **205**, 1937, p. 847; R. LILLE, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1891; *Thèse*, Strasbourg, 1943; *Colloque international sur l'état solide*, Paris, octobre 1948; G. NURY et H. FORESTIER, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 123; G. NURY, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1167; **234**, 1952, p. 946; G. NURY, *Symposium international sur l'état solide*, Göteborg, juin 1952; J. A. HEDWALL et V. ROSEN, *Z. Anorg. chem.*, **229**, 1936, S. 413.

La mise en évidence de ces singularités par la méthode du gradient thermique, est, par ailleurs, en cours d'expérimentation par MM. A. Portevin et G. Delbart (*Metal Progress*, août 1951, p. 63).

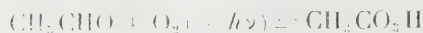
(*) Séance du 30 mars 1953.

(1) *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 234.

(2) Essentiellement sous l'action des raies 2 967, 3 023 et 3 130 Å de Hg.

chimique. L'acétaldéhyde étant alors très peu soluble dans les solvants classiques, toutes nos expériences ont été effectuées sur le corps pur. La pression d'oxygène était comprise entre 1/5 et 1 atm.

Le produit moléculaire primaire de la réaction est l'*acide peracétique* ⁽³⁾ :



Afin d'élucider le mécanisme de cette réaction, nous en avons fait une étude *cinétique* par mesure des volumes d'oxygène absorbé à pression constante; l'agitation du liquide était suffisamment vive pour que la vitesse de dissolution de O_2 soit réglée par l'acte chimique et *non par un phénomène de diffusion*.

a. Le rendement quantique de la réaction est élevé (de l'ordre de grandeur de 1000).

b. Sa vitesse ν est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée I_a , comme dans les expériences de Bowen et Tietz ⁽¹⁾.

c. Lorsqu'on augmente la pression d'oxygène p_{O_2} au-dessus du liquide depuis la plus basse pression employée (1/5 atm), ν croît tout d'abord, pour atteindre une valeur limite ν_∞ au-delà d'une pression dont la valeur augmente avec la température mais reste, dans nos expériences, inférieure à 0,5 atm.

d. L'énergie d'activation déterminée à partir de ν_∞ est de 3,5 kcal environ.

Par suite de la très faible solubilité, à basse température, de CH_3CHO dans les solvants classiques, il ne nous a pas été possible de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à CH_3CHO . Mais Bowen et Tietz ⁽¹⁾ ont montré qu'à la température ambiante et pour $p_{\text{O}_2} = 1$ atm, la vitesse de photo-oxydation en solution est sensiblement proportionnelle à la concentration de CH_3CHO dissous.

L'ensemble de ces résultats est compatible avec la relation empirique :

$$(1) \quad \nu = F k I_a^{\frac{1}{2}} (\text{CH}_3\text{CHO}),$$

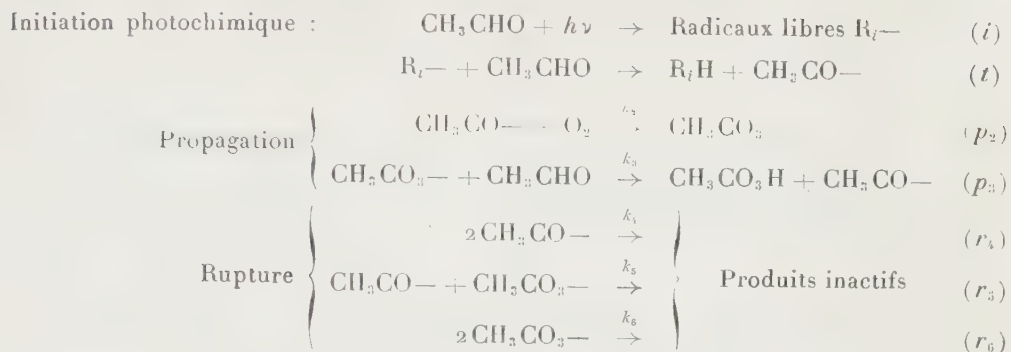
où F est une fonction croissante de p_{O_2} qui tend vers 1 et où k varie avec la température comme $e^{-\frac{3500}{RT}}$.

2. Ces résultats peuvent s'interpréter par le *mécanisme en chaînes* suivant, qui est du même type que ceux que Bolland et al. ⁽⁴⁾ ont proposés pour l'oxy-

⁽³⁾ Mais en accord avec d'autres travaux (M. J. KAGAN et G. D. LUBARSKY, *J. Phys. Chem.*, 39, 1935, p. 837; C. E. H. BAWN et J. B. WILLIAMSON, *Trans. Far. Soc.*, 47, 1951, p. 721) il semble que le peracide formé réagisse partiellement avec l'acétaldéhyde pour fournir un peroxyde d'addition.

⁽⁴⁾ Cf. J. L. BOLLAND, *Quart. Rev.*, 3, 1949, p. 1.

ation d'hydrocarbures éthyléniques en solution :



La vitesse de réaction, calculée à partir de ce schéma, s'écrit

$$(II) \quad v = \left[\frac{k_3^{\frac{1}{2}}}{(k_4\beta^2 + k_5\beta + k_6)^{\frac{1}{2}}} \right] \frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}} I_a^{\frac{1}{2}}(\text{CH}_3\text{CHO}),$$

avec

$$(III) \quad \beta = \frac{k_3(\text{CH}_3\text{CHO})}{k_2(\text{O}_2)}.$$

La relation théorique (II) est analogue à la relation empirique (I); en effet lorsque p_{O_2} [et par suite la concentration (O_2) de l'oxygène dissous] atteint des valeurs suffisamment fortes, β devient petit devant 1 (⁵) et v tend vers la valeur limite

$$v_\infty = \frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}} I_a^{\frac{1}{2}}(\text{CH}_3\text{CHO}).$$

A des pressions notables de O_2 , le processus de rupture déterminant serait donc r_6 et l'énergie d'activation mesurée (3,5 kcal) représenterait la différence $E_3 - (1/2)E_6$.

Le même schéma a déjà permis d'interpréter la photo-oxydation, vers 25°C de CH_3CHO gazeux, à des concentrations relatives de O_2 assez importantes (⁶).

La formation d'acide peracétique, par photo-oxydation de CH_3CHO relèverait donc du même mécanisme que la réaction ait lieu en phase gazeuse ou en phase liquide; sauf à de très faibles rapports de concentrations $(\text{O}_2)/(\text{CH}_3\text{CHO})$, le processus de rupture prépondérant consisterait en la destruction mutuelle de deux radicaux peracétiques (processus r_6).

(⁵) Le rapport k_3/k_2 des constantes de vitesse des processus de types p_3 et p_2 est lui-même généralement très petit devant 1 (⁴).

(⁶) G. VON ELBE et B. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 976.

D'autre part, un mécanisme analogue vient d'être proposé pour rendre compte de la photo-oxydation du décanal n en phase liquide et vers 5°C ⁽⁷⁾. Ce mécanisme semble donc présenter une certaine généralité.

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE. — *Sur une méthode d'analyse spectrographique applicable aux tissus et aux produits biologiques.*

Note de M. **GEORGES A. MONNOT**, présentée par M. Albert Policard.

L'étalonnage externe par les raies d'une contre-électrode est utilisé pour le dosage spectral de la silice et de la glucine dans les produits biologiques.

Dès 1932, Policard et Morel ⁽¹⁾ en utilisant une technique voisine de celle de Wa. et We. Gerlach ⁽²⁾ ont pu, par histospectrographie, localiser la silice sur des coupes minces de tissus par étincelle de haute fréquence, sans pouvoir toutefois faire de dosages.

C. E. Harvey ⁽³⁾ utilise le brûlage total des cendres de tissu dans un arc continu : cette méthode a été appliquée par N. W. Addink ⁽⁴⁾ pour le dosage du zinc dans les tumeurs; cet auteur retrouve d'ailleurs les fortes teneurs en zinc des tumeurs malignes, signalées par P. Cristol ⁽⁵⁾, qui les a dosé par voie humide. La méthode d'Harvey nécessite la réduction des tissus en cendres, et ne présente que peu d'avantages, excepté la rapidité, en regard de l'analyse microchimique.

Nous avons pensé élargir le champ d'application de la méthode de l'étalonnage externe, due à H. Triche ⁽⁶⁾ en l'adaptant aux produits biologiques. Le principe est le suivant : les raies d'analyse de l'élément à doser sont comparées, non à une référence interne, ou à celle du fond continu spectral souvent fluctuant, mais aux raies de la contre-électrode en cuivre ou aluminium, exempte de traces de l'élément dosé.

Dans les tissus, nous dosons la silice totale, entre 10 et 1000 par gramme de la façon suivante. Les tissus, par exemple un nodule silicotique, sont pesés et introduits dans un cratère de graphite (Carbone-Lorraine 208), purifié par flambage au rouge blanc dans un arc (de 300 V, 8 A). On utilisera par exemple une prise d'essai de 30 à 70 mg de foie de Rat renfermant de 1 à 10 de silice. Pour l'urine, la silice et la glucine seront dosées

(7) H. R. COOPER et H. W. MELVILLE, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1984.

(1) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 491.

(2) *Chemische Emissions-spektralanalyse*, II Teil, Leipzig, 1933, p. 11.

(3) *Public. Applied Research Labor.*, Glendale, 1947.

(4) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 168.

(5) *Chimie Biol. et Médicale*, Masson, 1942, 52.

(6) *Bull. Soc. Chim. France*, 6, 1934, p. 495.

(à partir de 0,01 mg/l) en imprégnant 1,5 cm³ de papier filtre sans cendres, avec 0,04 cm³ de l'urine analysée. Le papier est ensuite séché et placé dans un cratère à l'aide de pinces en nickel, pour éviter les souillures. La contre-électrode en cuivre est nettoyée à l'acide nitrique dilué entre chaque opération (7).

Par suite de la faible capillarité du graphite, il est possible de retrouver du béryllium qui s'est déplacé à 30 mm du cratère, par exemple, à travers la baguette. Pour remédier à ce grave inconvénient, il est indispensable de n'utiliser que de courts tronçons de 15 mm de long, qui seront purifiés auparavant à 300 V-8 A et rejetés après l'analyse.

L'introduction de liquides permet l'étalonnage par solutions titrées de 10 à 1000 γ SiO₂ (sous forme de silicate) par centimètre cube et de 0,025 à 25 γ BeO (sulfate) par centimètre cube.

L'excitation est fournie par un courant de haute fréquence de 4,5 Å, donné par la Multisource ARL; l'enregistrement des spectres sur film 5357 Kodak est fait pendant 30 s, et, au dépouillement, on mesure par photométrie les raies suivantes : Si_I, 2516; Cu_I, 2492,1; Si_I, 2881,6; Cu_I, 2882,9; Be_I, 2348,6; Cu_{II}, 2357. (La raie Be 2348 est plus sensible que le doublet 3130,4-3131,1.)

Le calibrage de l'émulsion à 2 500 et 2 900 Å, se fait par la méthode de Churchill modifiée, à l'aide d'un arc au fer partiellement filtré. Les intensités relatives du silicium et du cuivre, dans un cas, du béryllium et du cuivre dans l'autre, sont proportionnelles aux teneurs en silice et glucine dans les liquides ou tissus mis en œuvre.

Le papier filtre a été employé par A. Berton (8), comme filtre et support de poussières solides, mais n'a pas permis à cet auteur le dosage de la silice et des silicates.

La limite inférieure des teneurs dosables est due à la sensibilité plus ou moins grande de l'élément excité. Nous rappelons, par exemple, que D. Bertrand (9) a dosé les alcalins dans le sang, en particulier le Rubidium, avec des écarts types de 7 % pour des teneurs de 1 à 5 mg au litre, par minéralisation à partir de 10 cm³ de sang; la minéralisation apporte déjà une concentration puisque l'on utilise 10 cm³ de prise d'essai au lieu de 0,04 cm³ dans notre cas.

Nous avons trouvé une sensibilité de 0,001 γ BeO et 0,3 γ SiO₂ par prise d'échantillon, soit sur 40 mg en moyenne; l'écart-type est de 10 à 15 %, selon que l'on travaille sur des solutions ou sur des tissus. L'avantage de

(7) La description détaillée du dosage de la silice est en cours de publication dans *Spectrochimica Acta*.

(8) *Bull. Offic. Soc. Méd. et Hyg. Travail*, 1952, p. 493.

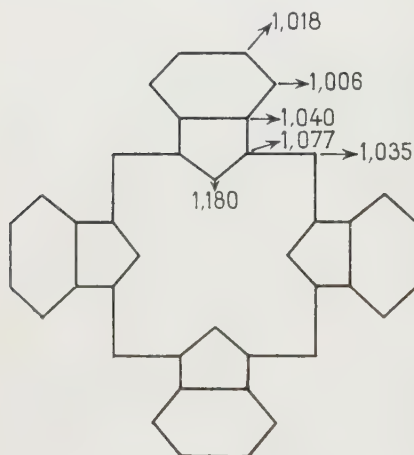
(9) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1815 et 232, 1951, p. 131.

cette méthode spectrale réside surtout dans sa simplicité et dans les faibles prises d'essais, sans que l'incinération ou des manipulations chimiques risquent de polluer l'échantillon.

En effet, l'introduction d'un élément de référence interne, tel que l'ont pratiqué R. G. Smith et ses collaborateurs ⁽¹⁰⁾ pour doser le béryllium, nécessite une minéralisation et peut cependant comporter une erreur possible de 10 %. La précipitation en milieu ammoniacal de la glucine est empêchée dans certaines urines par formation de complexes et ne possède pas non plus la généralité de la présente méthode.

CHIMIE THÉORIQUE. — *La structure des phtalocyanines dans l'approximation de la conjugaison homocyclique.* Note (*) de M^{me} ALBERTE PULLMAN et M. GASTON BERTHIER, présentée par M. Louis de Broglie.

Les figures et le tableau contenus dans cette Note présentent les principaux résultats de l'étude de la phtalocyanine par la méthode L. C. A. O. dans



Distribution des charges électriques dans la phtalocyanine homocyclique.



Indices des liaisons dans la phtalocyanine homocyclique.

l'approximation de la conjugaison homocyclique ⁽¹⁾ (en l'absence d'un atome métallique central). Dans cette approximation, la phtalocyanine constitue

⁽¹⁰⁾ *Analytical Chemistry*, 24, 1952, p. 405.

(*) Séance du 30 mars 1953.

⁽¹⁾ Pour des précisions sur la méthode et la signification des grandeurs évaluées voir B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

un homologue benzénique direct de la porphyrine ⁽²⁾. La molécule dispose de 42 électrons π occupant, dans l'état fondamental, les 21 plus basses orbitales moléculaires. Dans ce même état 19 orbitales restent libres. Le passage de la porphyrine à la phtalocyanine s'accompagne d'une diminution de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$ (de 0,391 à 0,274 γ), ce qui devrait se traduire par un déplacement bathochrome de la bande d'absorption la plus avancée dans le visible. D'autre part, la distribution des charges mobiles n'est pas homogène : les concentrations sont partout supérieures à l'unité et la plus grande accumulation d'électrons π a lieu sur des atomes qui, dans les composés réels, ont une électronégativité supérieure à celle du carbone. L'anisotropie diamagnétique que l'on peut déduire de ce modèle approché de la phtalocyanine est en accord très satisfaisant avec la valeur expérimentale ⁽³⁾.

Énergies des orbitales moléculaires dans la phtalocyanine homocyclique.

(A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} , E_{1g} , désignent les représentations irréductibles du groupe D_{4h} auxquelles appartiennent les différentes valeurs de l'énergie).

<i>Orbitales occupées</i>		<i>Orbitales libres</i>	
$m = \frac{E - E^0}{\gamma}$		$m = \frac{E - E^0}{\gamma}$	
A_{2u}	0,0000	E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} -0,5052 \\ -0,5052 \end{array} \right.$
A_{1u}	0,2747	B_{1u}	-0,8921
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 0,5426 \\ 0,5426 \end{array} \right.$	B_{2u}	-1,1640
B_{2u}	0,6169	E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} -1,2281 \\ -1,2281 \end{array} \right.$
A_{2u}	0,7082	A_{2u}	-1,2525
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7202 \\ 0,7202 \end{array} \right.$	A_{1u}	-1,9150
B_{1u}	0,7358	E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} -2,0537 \\ -2,0537 \end{array} \right.$
A_{1u}	0,9192	B_{1u}	-2,5173
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9926 \\ 0,9926 \end{array} \right.$	B_{2u}	-2,9421
B_{2u}	1,1145	E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} -3,8796 \\ -3,8796 \end{array} \right.$
B_{1u}	1,1906	A_{1u}	-4,8569
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1,2091 \\ 1,2091 \end{array} \right.$	A_{2u}	-4,8710
A_{2u}	1,2133	E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} -5,3918 \\ -5,3918 \end{array} \right.$
B_{2u}	1,4694	B_{1u}	-5,5386
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5200 \\ 1,5200 \end{array} \right.$		
A_{2u}	1,5565		

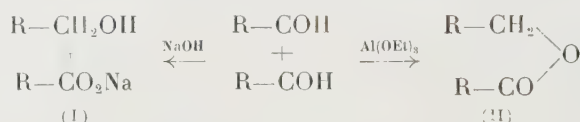
(²) H. C. LONGUET-HIGGINS, C. W. RECTOR et J. R. PLATT, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1174.

(³) G. BERTHIER, M. MAYOT, M^{me} A. PULLMAN et B. PULLMAN, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 15.

Notre calcul présente l'intérêt de pouvoir servir de point de départ pour une étude de la structure des phtalocyanines réelles par un procédé de perturbations. Les résultats d'une telle étude seront présentés ultérieurement. Leur utilité est particulièrement grande à cause d'études récentes des porphyrines et des phtalocyanines par la méthode de l'électron libre ⁽⁴⁾ et du développement des tentatives en vue de définir la relation existant entre cette méthode et la méthode des orbitales moléculaires ⁽⁵⁾.

CHEMIE ORGANIQUE. — *Interprétation du mécanisme des réactions de Cannizzaro et de Claisen-Tischtschenko*. Note de MM. **GEORGES DARZENS** et **MAXENCE MEYER**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux réactions en cause sont essentiellement des réactions d'oxydo-réduction qui permettent de transposer deux molécules d'un aldéhyde soit en un mélange d'un alcool et d'un acide I par l'action d'une base forte soit en un ester II par celle d'un alcoolate métallique :



Entrevue en 1832 par Wölher et Liebig, la réaction de Cannizzaro publiée en 1853 ⁽¹⁾ est relative aux aldéhydes aromatiques et aux aldéhydes aliphatiques ne contenant pas d'hydrogène en α . Elle se réalise facilement avec des rendements de l'ordre de 90 % à des températures peu élevées en solution aqueuse ou alcoolique, de préférence dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool benzylique (Palfray et Sabetay). Les aldéhydes de formule $\text{RR}'-\text{CH}-\text{CHO}$, susceptibles de présenter la condensation aldolique, ne peuvent être dismutés que lorsqu'ils sont de poids moléculaire élevé comme l'a montré Hansdicker.

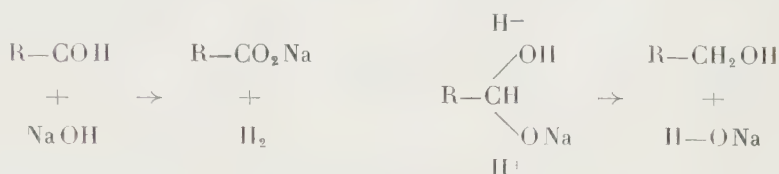
MM. Delépine et Horeau ont montré que la réaction de Cannizzaro est catalysée par le Nickel Raney. On peut alors la réaliser à la température

⁽⁴⁾ H. KUHN, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 1198; *Chimia*, **4**, 1950, p. 203, *Z. Elektrochemie*, **53**, 1949, p. 165; W. T. SIMPSON, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 1218; T. NAKAJIMA et H. KON, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 750.

⁽⁵⁾ Voir par exemple, N. S. BAYLISS, *Quater. Rev.*, **6**, 1952, p. 319; H. H. JAFFÉ, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1646, J. R. PLATT, *Radiation Biology*, **3**, Hendricks, Mac Graw-Hill, New-York, 1951.

⁽¹⁾ WÖHLER et LIEBIG, *Ann.*, **3**, 1832, p. 254; CANNIZZARO, *ibid.*, **88**, 1853, p. 129; H. HAUEMANN, *Helvetica*, **34**, 1951, p. 1211; M. DELÉPINE et A. HOREAU, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1605; *Bull. Soc. Chim.*, **4**, 1937, p. 1524; **5**, 1938, p. 339; LAERMANN, *J. Am. Soc.*, **45**, 1923, p. 2356; KHARASCH, *J. Am. Soc.*, **57**, 1933, p. 1510; BOMHOEFFER et FREDENHAGEN, *Naturwissenschaft.*, **25**, 1938, p. 439; *Z. phys. Chem.*, **181**, 1938, p. 379.

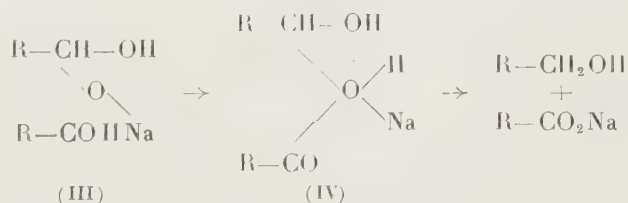
ordinaire avec les aldéhydes les plus diverses et même les aldols comme le glucose qui est transformé en sorbite et acide gluconique. Kharasch a montré que les peroxydes la catalysaient également. Malgré de nombreux travaux, le mécanisme de la réaction de Cannizzaro est resté obscur. Delépine et Horeau admettent que l'aldéhyde réagit d'abord avec la base pour donner le sel de l'acide avec dégagement d'hydrogène. Ce dernier se dissocie au contact du Nickel pour donner $H^- + H^+$ qui réagit ensuite sur une autre molécule d'aldéhyde combinée à la base :



Laehmann suppose qu'il se fait d'abord du benzoate de benzyle qu'il a pu caractériser en opérant à basse température avec le benzaldéhyde. Cet ester serait ensuite saponifié.

Enfin Bomhœfer et Fredenhagen, en réalisant la réaction dans l'eau lourde, ont montré que le deutérium ne se trouvait pas dans les produits de la réaction.

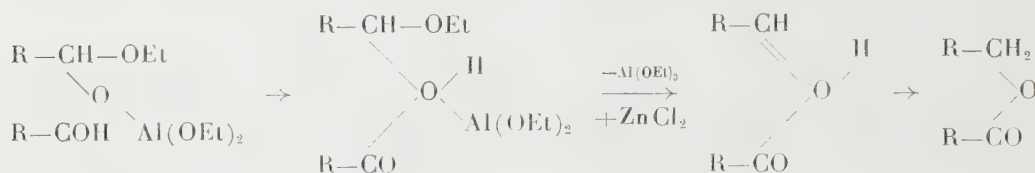
De l'ensemble de ces publications, on doit admettre que la réaction de Cannizzaro consiste en un transfert intramoléculaire d'un ion H entre les deux aldéhydes sans que l'hydrogène de la base intervienne. Cette constatation nous a amené à donner du mécanisme de la réaction de Cannizzaro l'interprétation suivante : la base se combine d'abord à de l'aldéhyde pour donner le dérivé III. Une deuxième molécule d'aldéhyde s'additionne ensuite sur ce composé pour donner l'oxonium IV par migration de son atome d'hydrogène ; enfin cet oxonium instable se décompose



en donnant naissance à l'alcool et au sel de l'acide avec une nouvelle migration de H sur le carbone de la première molécule d'aldéhyde. On conçoit que le nickel favorise cette instabilité en mobilisant l'hydrogène ; il en est de même des peroxydes qui s'additionnent au groupe CO . La réaction de Claisen-Tischtschenko ⁽²⁾ a un caractère beaucoup plus général que la précédente.

(²) CLAISEN, *Ber.*, **20**, 1887, p. 646 ; TISHTSCHENKO, *J. Russ. Phys. Chem.*, **38**, 1906, p. 355 et 482 ; *Chem. Centr.*, **77**, 1909, p. 1309 et 1552.

Claisen l'avait réalisée le premier avec le benzaldéhyde et l'éthylate de sodium; Tischtschenko en 1906 l'a généralisée en préconisant les alcoolates d'aluminium. Ce sont les isopropylates et butylates qui sont les plus actifs et la réaction est induite par des chlorures métalliques; ZnCl_2 est le plus actif; le mécanisme de la réaction, entièrement semblable à celle de Cannizzaro est représenté par le schéma suivant :



le rôle de ZnCl_2 serait de donner une combinaison complexe avec l'alcoolate d'aluminium qui favorise son élimination dans la deuxième phase.

Conclusion. — Les mécanismes des deux réactions en cause sont interprétés par la formation intermédiaire de dérivés d'oxonium instables et la migration intramoléculaire d'un atome d'hydrogène dans ces derniers. Cette interprétation vient confirmer le rôle important des dérivés d'oxonium dans les réactions de transpositions qui caractérisent les corps organiques renfermant de l'oxygène, rôle que nous avons mis en évidence dans de précédentes Notes⁽³⁾.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'union labile de l'oxygène au carbone. Cas des dérivés méso α -pyridylés de l'anthracène.* Note (*) de MM. **ANDRÉ ÉTIENNE** et **YVES LEPAGE**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Préparation du méso dix-pyridylantracène, du méso α -pyridyl phényl anthracène et du mésodix-pyridyldiméthoxy-1.4 anthracène. Etude de l'union labile de l'oxygène au carbone sur les photooxydes obtenus.

On sait, d'après les études faites jusqu'à ce jour, que la présence de restes aromatiques en méso de l'anthracène est indispensable pour obtenir la restitution de l'oxygène à l'état libre des photooxydes, phénomène connu sous le nom de l'union labile de l'oxygène au carbone. L'un de nous a montré⁽¹⁾ que la propriété existait, en particulier, lorsque les substituants en méso étaient des hétérocycles doués de caractère aromatique, tel que le thiofène. Nous avons voulu examiner le cas où d'autres

⁽³⁾ G. DARZENS et M. MEYER, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1234; **232**, 1951, p. 1487; **233**, 1951, p. 1457; **231**, 1950, p. 623; **230**, 1950, p. 1286.

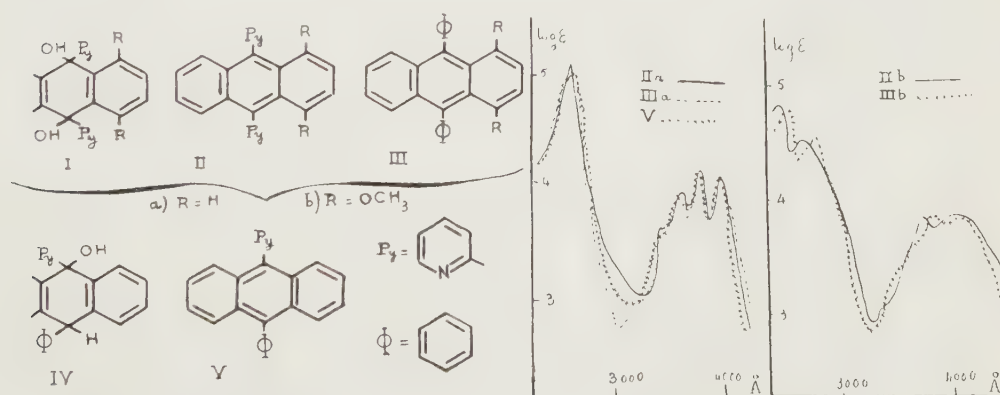
(*) Séance du 30 mars 1953.

⁽¹⁾ A. ÉTIENNE, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 38; *Bull. Soc. Chim.*, (5), **14**, 1947, p. 634.

hétérocycles aromatiques étaient fixés en méso, en l'espèce la pyridine. Les dérivés pyridylés de l'anthracène étaient susceptibles, en outre, d'être solubles dans l'eau, ce qui rendait possibles des études dans ce solvant.

Ces α -pyridylantracènes ont été préparés à partir de l' α -pyridyllithium devenu récemment accessible par échange de l' α -bromopyridine par l'éther avec le butyllithium à -50° ⁽²⁾. Avec l'anthraquinone, ce pyridyllithium se condense, à -50° , dans l'éther, pour donner le diquinol, Ia, lequel par réduction (IK acétique) fournit le di α -pyridyl-9.10 anthracène, IIa. Ce corps, quoique soluble dans les solutions aqueuses à $\text{pH} \leq 3$, ne se photooxyde pas, à la lumière solaire, dans ces solutions acides au bout d'un temps de 15 jours. Par contre, en solution au 1/1000 dans le sulfure de carbone, il se transforme, au bout d'une heure, en un photooxyde, lequel, par thermolyse à 170° , fournit 47% de son contenu d'oxygène en restituant partiellement le produit initial.

Pensant obtenir un rendement en oxygène plus élevé, dans le cas d'un anthracène possédant à la fois un α -pyridyle et un phényle en méso, nous avons étudié les propriétés photochimiques du méso α -pyridylphénylanthracène, V. Celui-ci s'obtient facilement par déshydratation (ClH acétique) du méso α -pyridyl phényldihydroanthranol, IV, préparé par action, à -50° , de l' α -pyridyllithium sur la phényl-9 anthrone-10 dans l'éther. Insoluble dans les acides dilués, il n'a pu qu'être photooxydé dans le sulfure de carbone et il donne un photooxyde, qui se décompose à 160° pour libérer 84 % d'oxygène, quantité encore inférieure à celle qui est fournie par la pyrolyse du photo-oxyde du mésodiphénylanthracène ($> 95\%$ à 170°). Ces faits sembleraient donc indiquer que la pyridine est moins aromatique que le benzène.



Un cas particulièrement intéressant est celui du di α -pyridyl-9.10

(²) J. P. WIBAUT, A. P. DE JONGE, H. VAN DER VOORT et PH. H. L. OTTO, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70**, 1951, p. 1054.

diméthoxy-1.4 anthracène, IIb, corps obtenu par réduction (IK acétique) du diquinol, Ib, préparé par action de l' α -pyridyllithium, à -50° sur la diméthoxy-1.4 anthraquinone-9.10, dans l'éther et le toluène. Ce produit, quoique soluble dans les solutions aqueuses à $\text{pH} \leq 5,9$, ne se transforme pas au bout d'une semaine d'irradiation dans un tel milieu. Par contre, en solution dans l'éther, il se photooxyde rapidement pour donner un photooxyde qui a la propriété de libérer 95 % de son oxygène, lentement à froid et rapidement à 80° . Il se comporte ainsi en tous points comme son analogue diphenylé, IIIb ⁽³⁾.

Ainsi, on constate que la photooxydation dans l'eau acidulée des dérivés méso α -dipyridylés, solubles, ne se fait pas ou, tout au moins, qu'elle est trop lente pour pouvoir être pratiquement utilisée. Les photooxydes de ces dérivés, qui ont été préparés dans les solvants habituels, sont solubles dans l'eau acide, ce qui rend possibles des études sur leur décomposition dans ce solvant. De plus, ils présentent la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone avec toutefois une netteté moins grande que les dérivés mésodiphenylés, sauf s'il y a deux méthoxyles en 1.4.

Enfin, les spectres ultraviolets de ces mésopyridylanthracènes ont été déterminés. On remarque une similitude complète des spectres de ces corps avec ceux des mésodiphenylanthracènes correspondants, ce qui indique une non participation des substituants en 9.10 à la mésomérie de l'anthracène. Seuls les méthoxyles en 1.4 apportent, comme on pouvait s'y attendre, une perturbation sur l'allure des deux systèmes de bandes de l'anthracène, avec effet bathochrome en particulier.

Di α -pyridyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène, Ia ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$), $F_{\text{inst}} 341^\circ$.

Di α -pyridyl-9.10 anthracène, IIa, ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$), carrés jaune vert (benzène), $F_{\text{inst}} 293^\circ$, soluble dans l'eau à $\text{pH} \leq 3$. Dichlorhydrate, F_{inst} vers 276° (dec.). Dipicrate, $F_{\text{inst}} 253^\circ$ (dec.). Monoiodométhylate, F_{inst} vers 322° (dec.). Photooxyde, ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$), F_{inst} vers 220° (dec.), soluble dans l'eau à $\text{pH} \leq 3$.

α -Pyridyl-9 phényl-10 hydroxy-9 dihydro-9.10 anthracène, IV, ($\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ON}$), prismes incolores (acétone), $F_{\text{inst}} 246^\circ$.

α -Pyridyl-9 phényl-10 anthracène, V, ($\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}$), très peu coloré, dimorphe, $F_{\text{inst}} 231^\circ$ et $F 237^\circ$, insoluble dans l'eau acidulée. Chlorhydrate, $F_{\text{inst}} 225^\circ$ (dec.). Picrate, $F_{\text{inst}} 223^\circ$. Iodométhylate, jaune pâle (alcool), $F_{\text{inst}} 342^\circ$. Photooxyde, F_{inst} vers 210° (dec.) ($\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$), insoluble dans l'eau acidulée.

Di α -pyridyl-9.10 dihydroxy-9.10 diméthoxy-1.4 dihydro-9.10 anthracène, Ib, ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$), prismes (chloroforme), $F_{\text{inst}} 330^\circ$.

Di α -pyridyl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène, ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$), IIb, hexagones jaune-vert (acétone), $F_{\text{inst}} 214^\circ$, soluble dans l'eau à $\text{pH} \leq 5,9$. Dichlorhydrate, $F_{\text{inst}} 214^\circ$ (dec.). Dipicrate, $F_{\text{inst}} 236^\circ$ (dec.). Di-iodométhylate, $F_{\text{inst}} 336^\circ$ (dec.). Photooxyde, ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$), F_{inst} vers 140° (dec.) soluble dans l'eau à $\text{pH} \leq 4,3$.

⁽³⁾ CH. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1822; **209**, 1939, p. 516; **212**, 1941, p. 270; *Bull. Soc. Chim.*, [5], **9**, 1942, p. 171.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les principes de détermination directe des paramètres d'organisation cristalline.* Note de M. **JACQUES MERING** et M^{me} **JACQUELINE LONGUET-ESCARD**, transmise par M. Charles Mauguin.

La présente Note est consacrée à l'exposé des principes de la méthode que nous utilisons actuellement dans l'étude, par la diffraction des rayons X, de la croissance cristalline de l'hydroxyde de nickel. Il est préférable de donner ces principes sous leur forme la plus générale.

Problème de l'organisation cristalline. — Dans l'analyse cristalline classique, le problème consiste à déterminer la structure du motif; ce motif est supposé se répéter indéfiniment dans le réseau triplement périodique du cristal parfait. Cependant, on peut se trouver en présence de cas où la structure du motif est connue, alors que la triple périodicité indéfinie du réseau ne peut plus être affirmée. Le problème est alors de déterminer, aussi complètement que possible, l'ensemble des translations qui répètent le même motif dans l'espace: nous l'appellerons problème de l'organisation.

Principe de la méthode. — Soit \vec{s} le vecteur de diffusion défini par $\vec{s} = (1/\lambda) (\vec{u} - \vec{u}_0)$, où \vec{u}_0 et \vec{u} sont les vecteurs unités dans les directions d'incidence et de diffusion. La portion cohérente I de l'intensité diffusée, exprimée en unités électroniques, est donnée par

$$(1) \quad I = \left| F(\vec{s}) \right|^2 \sum_m \sum_{m'} e^{2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})},$$

où \vec{R}_m et $\vec{R}_{m'}$ sont les vecteurs de position du $m^{\text{ième}}$ et $m'^{\text{ième}}$ motif par rapport à l'origine choisie. $F(\vec{s})$, qui est une fonction continue, est le facteur de structure du motif.

Soit N le nombre de motifs contenus dans le cristal: la fonction

$$G(\vec{s}) = \frac{I}{N \left| F(\vec{s}) \right|^2}$$

est la fonction d'interférence dépendant de l'organisation du cristal. $G(\vec{s})$ est donné par l'expérience, chaque fois que I est mesuré dans tout l'espace de \vec{s} (espace réciproque). Posons $\vec{R}_m - \vec{R}_{m'} = \vec{\rho}$, et soit $d\tau$ l'élément de volume de l'espace réciproque. La fonction

$$(2) \quad g(\vec{\rho}) = \int_{\infty} G(\vec{s}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{\rho}} d\tau$$

peut donc également être considérée comme une donnée de l'expérience. Sa signification est précise : soit dv le volume élémentaire placé à l'extrémité du vecteur distance $\vec{\rho}$, issu de l'origine d'un motif quelconque : $g(\vec{\rho}) dv$ est alors le nombre relatif moyen de motifs dont l'origine se trouve à l'intérieur du volume dv . On reconnaît dans $g(\vec{\rho})$ la fonction de répartition donnée par Zernicke et Prins ⁽¹⁾ pour les liquides et les gaz monoatomiques ; la seule différence est que les variables $\hat{\rho}$ et \hat{s} sont vectorielles dans le cas des cristaux.

Deux cas peuvent se présenter pour la fonction $G(\vec{s})$:

a. $G(\vec{s})$ converge vers une valeur constante : la fonction $g(\vec{\rho})$ est alors continue ;

b. $G(\vec{s})$ ne converge pas : la fonction $g(\vec{\rho})$ dégénère en un ensemble de fonctions δ de contenus variables, placées aux nœuds de plusieurs réseaux interpénétrés. La multiplicité des réseaux indique une organisation présentant des défauts définis. Le contenu d'une fonction δ , placée au sommet d'un vecteur $\vec{\rho}$, mesure le nombre relatif des distances vectorielles *discrètes* $\vec{\rho}$. La forme la plus simple de ce cas est celle où la fonction $G(\vec{s})$ se traduit par la répétition indéfinie d'un maximum diffus aux nœuds du réseau réciproque ⁽²⁾ ; le cristal est alors parfait, mais de dimensions limitées. Les fonctions δ constituant $g(\vec{\rho})$ forment un réseau unique. Leurs contenus décroissants permettent de déterminer les dimensions du cristal. Dans tous les cas, $g(0)$ est une fonction δ de contenu égal à l'unité : cela définit la condition de normalisation de $G(\vec{s})$, condition rendue utile par le fait que N est généralement inconnu.

Ensembles ordonnés et désordonnés. — L'intensité mesurée est la somme des intensités diffusées par un grand nombre d'éléments cristallins (éléments de mosaïque), non interférants entre eux. Si tous sont identiques, le système est ordonné (à l'échelle de l'élément). S'ils présentent des fluctuations, le système comporte un désordre, et la fonction $g(\vec{\rho})$ prend une signification statistique.

Ces considérations sont en fait peu originales : il s'agit d'une utilisation des principes généraux de la méthode interférentielle, principes qui sont à la base d'applications intéressantes à des problèmes particuliers ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾. Nous

⁽¹⁾ Z. Physik., 41, 1927, p. 184.

⁽²⁾ Une telle périodicité n'est possible que si l'on néglige l'agitation thermique. L'opération consiste, après avoir constaté la périodicité de $G(\vec{s})$ dans la région centrale du réseau réciproque, à l'étendre jusqu'à l'infini.

⁽³⁾ A. R. STOKES et A. J. C. WILSON, Proc. Camb. Phil. Soc., 38, 1942, p. 313.

⁽⁴⁾ W. H. ZACHARIASSEN, Phys. Rev., 71, 1947, p. 715.

⁽⁵⁾ B. E. WARREN et B. L. AVERBACH, J. Appl. Phys., 21, 1950, p. 595.

pensons toutefois que, sous la forme exposée ici, ils présentent l'avantage de permettre de déduire d'une expérience unique, les éléments essentiels d'une cristallisation; on peut en particulier interpréter les effets *simultanés* de la finesse des cristallites, et de leurs défauts de périodicité.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quatrième contribution à la cytologie du genre Cerastium*. Note de M. **ROLAND SÖLLNER**, présentée par M. Raoul Combes.

Des polyploïdes artificiels à $n=36$ ont été obtenus par la colchicine, à partir de deux souches de *Cerastium arvense* L. à $n=18$. La morphologie et la cytologie de ces plantes sont comparées avec celles des *C. arvense* naturels à $n=36$. Le croisement de plantes à $n=18$ avec des plantes à $n=36$ permet d'obtenir, dans les deux sens, un certain nombre de capsules et de graines.

Dans nos études précédentes (Söllner, 1950, 1952), nous avons mis en évidence deux races chromosomiques différentes chez *Cerastium arvense* L. l'une à $n=18$, l'autre à $n=36$. Il nous a paru intéressant de chercher une réponse aux deux questions suivantes :

1. Les *C. arvense* à $n=36$ sont-ils des auto ou des allopolyploïdes ?
2. Un croisement est-il possible entre les races à 18 et à 36 chromosomes. Du moment qu'il existe des *C.* à $n=27$ (*C. Tenoreanum* Ser. par exemple) une telle hypothèse n'est pas exclue *a priori*.

Trois plantes polyploïdes dont une mixoploïde ont été obtenues par la colchicine, en juin 1950, à partir de deux souches à $n=18$ à savoir : Col du Jorat 1286 et Col de la Gemini 1287. Il s'agit des n^{os} : Col de la Gemmi 1288; Col du Jorat 503; Col du Jorat 741. Les résultats de cette expérience sont consignés ci-après.

Les anomalies méiotiques ne sont pas très profondes. Elles sont provoquées sans doute par la présence d'un certain nombre de multivalents, mais l'observation de ceux-ci à la diacinèse est rendue difficile par la petite taille des chromosomes. Nous n'avons jamais vu de tétrades très anormales et il y a presque toujours à ce stade quatre noyaux d'apparence égale sans micronuclei. Les graines formées après pollinisation libre comprennent un pourcentage assez élevé de graines avortées très petites. Les autres sont généralement plus grandes que celles des témoins. La fertilité est abaissée, sauf celle du n^o 741 (mixoploïde).

On voit que la production d'autopolyploïdes à $n=36$ à partir de deux souches différentes de *Cerastium arvense* à $n=18$ est possible et même assez facile. Les plantes obtenues sont viables, ne présentent pas d'anomalies très profondes de la méiose, sont capables de produire des fruits normaux et un certain nombre de graines.

N° de la plante.	N.	Anomalie de la méiose.	Aspect de la plante.	Indice de fertilité F (*).	Diamètre moyen du pollen (**).	Aspect et taille des graines (**).
1286 (témoin)....	18	—	Fleurs médiocres	33	33 μ	Uniformes Grand axe : 1,0 mm
1288 (colchicine).	36	Métaphases I à chromosomes non dans un plan. « Lagging ». Petits groupes de chromosomes perdus dans le cytoplasme au stade des diades ou des tétrades	Fleurs un peu plus grandes	19	43 μ . Pollen de toutes les tailles. Nombreux grains avortés plus petits	Très inégales. Les plus grandes : 1,5 mm
1287 (témoin)....	18	—	Fleurs médiocres	22	33 μ	Uniformes : 1 à 1,2 mm
503 (colchicine).	36	« Lagging » à l'anaphase I. Quelques chromosomes perdus dans le cytoplasme au stade des diades ou des tétrades	Fleurs très grandes	15	43 μ Très peu de mauvais grains	Inégales : 1,0 à 1,4 mm
741 (colchicine).	18 et 36	Quelques quadrivalents à la métaphase I. Chromosomes en dehors de la plaque aux métaphases I et II. « Lagging »	Fleurs grandes (moins grandes que celles du 503)	24	33 μ et 43 μ (courbe bimodale)	Inégales. Les plus grandes : 1,5 mm

(*) Nombre moyen de graines par capsule, calculé sur 20 capsules.

(**) Chiffres approximatifs (l'étude biométrique n'étant pas achevée).

Les *Cerastium arvense* naturels à $n = 36$ par contre ont en général une méiose normale, et des grains de pollen plus petits. (La taille la plus fréquente dans la plupart des souches est comprise entre 36 et 40 μ .) Quant à la fertilité, elle varie selon les souches. Certaines d'entre elles sont même beaucoup moins fertiles que les polyploïdes artificiels (par exemple Côte de Rosières : $F = 6$. Danemark, Sörensen II/17 : $F = 10$). Les différences entre polyploïdes naturels et artificiels à $n = 36$, sont substantielles, mais on peut se demander, si, avec le temps, elles ne sont pas susceptibles de s'atténuer par un réajustement du polyploïde artificiel plus récent, ainsi que l'a montré F. von Wettstein (1940) pour certaines Mousses.

L'origine des *Cerastium arvense* à $n = 36$ par autopolyploïdie ne nous paraît donc pas exclue.

En mai 1952, nous avons procédé à des expériences de croisement entre des souches à $n = 18$ et à $n = 36$, avec les résultats suivants :

Parent femelle.	Parent mâle.	Nombre de fleurs fécondées.	Nombre de capsules obtenues.	Graines.
<i>C. arvense</i> ssp. <i>strictum</i> 8 $\frac{1}{4}$ ter. $n = 18$	<i>C. arvense</i> ssp. <i>commune</i> Soliat $n = 36$	11	9	Irrégulières; les grandes sont plus grandes que celles du parent femelle
<i>C. arvense</i> ssp. <i>commune</i> Soliat $n = 36$	<i>C. arvense</i> ssp. <i>strictum</i> 8 $\frac{1}{4}$ ter $n = 18$	12	11	Plus petites que celles du parent femelle
<i>C. laricifolium</i> Vill. Plan de Canjuers $n = 18$	<i>C. arvense</i> ssp. <i>commune</i> Soliat $n = 36$	11	9	Inégales. Les plus grandes subégales à celles du parent fe- melle
<i>C. arvense</i> ssp. <i>commune</i> Côte de Rosières $n = 36$	<i>C. arvense</i> ssp. <i>strictum</i> 8 $\frac{1}{4}$ ter $n = 18$	10	9 (dont 4 anormalement courtes)	Deux graines d'appa- rence normale seule- ment (*)

* Le parent femelle est lui-même très peu fertile.

On ne peut tirer de conclusions avant de savoir si les graines obtenues sont viables et quel est le nombre chromosomique et l'aspect des plantes de la F_1 .

Enfin, nous avons déterminé pour la première fois les nombres chromosomiques suivants : *C. Beeringianum* : $2n = 72$; *C. Boissieri* : $n = 36$; *C. decalcans* : $n = 36$; *C. Edmondstonii* : $2n =$ environ 108; *C. pentandrum* : $2n = 36$; *C. ramosissimum* : $2n = 36$; *C. subspicatum* : $2n = 36$; *C. subtriflorum* : $2n = 36$; *C. Tenoreanum* : $2n = 54$.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Nouveaux aspects d'une exploration des réflexes tendineux chez l'Homme*. Note de M. JACQUES PAILLARD, présentée par M. André Mayer.

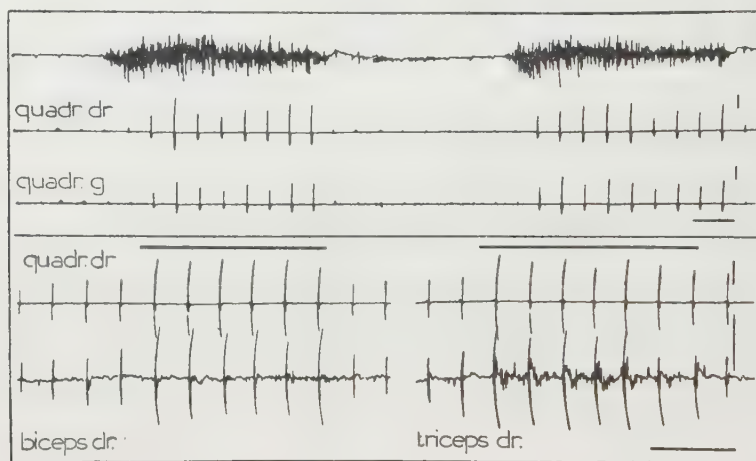
Les fluctuations incessantes de l'excitabilité des centres nerveux, qui accompagnent l'activité vigile normale de l'organisme, limitent généralement la portée des méthodes quantitatives d'investigation de la réactivité réflexe chez l'Homme. L'utilisation de stimulations constantes régulièrement répétées permet d'apprécier, dans une certaine mesure, les variations du niveau d'excitabilité centrale. Elle ne fournit cependant qu'une information trop fragmentaire lorsqu'elle reste limitée aux basses cadences généralement adoptées (2 à 10 par minute suivant les auteurs).

Nous rapportons ici quelques observations obtenues à partir d'une technique originale se distinguant des procédés classiques par deux caractères :

1° l'utilisation de cadences de distribution des chocs nettement plus rapides (1 à 5 par seconde), dont nous avons pu justifier la possibilité d'emploi;

2° la sollicitation simultanée de deux réponses réflexes (bi-rotulien, bi-achilléen, combinaisons diverses avec des réflexes tendineux évoqués à partir des membres supérieurs), permettant une comparaison dont nous allons montrer l'intérêt.

Techniques. — Un dispositif spécial de percussion mécanique permet la distribution automatique des chocs ⁽¹⁾ et leur synchronisation avec le balayage d'un oscillographe cathodique. Un système de contention assure la fixité des membres intéressés. Les réponses musculaires sont recueillies électromyographiquement au moyen d'électrodes de surface.



En haut : réponses électromyographiques des quadriceps droit et gauche, pour des percussions juxtaposées, effets parallèles de facilitation lors de deux fermetures du poing droit (électromyogramme supérieur). — *En bas* : deux exemples des effets d'une fermeture du poing gauche (trait supérieur) sur les réponses du quadriceps droit avec facilitations parallèles du biceps droit (à gauche) et du triceps droit (à droite). Temps en seconde; amplitude 200 μ V.

Résultats. — Parmi les fluctuations spontanées des réponses bilatérales observables chez le sujet détendu et au repos, celles qui se présentent asymétriquement sont brèves, rarement importantes et d'un déterminisme difficile à préciser. Par contre, les fluctuations parallèles de l'amplitude des réponses atteignent des valeurs importantes (jusqu'à cinq fois l'amplitude initiale) et se présentent avec une symétrie frappante (voir *fig.*). Elles nous paraissent garantir l'origine centrale commune de ces effets.

Nous nous sommes spécialement attaché à l'identification des conditions expérimentales qui favorisent ce parallélisme. Toute une série d'influences

(¹) P. NOGUES et J. PAILLARD, *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953 (sous presse).

facilitantes, déjà mentionnées dans les publications, s'expriment suivant cette modalité de répercussion : ce sont les efforts musculaires, les mouvements respiratoires, les efforts intellectuels, les perturbations émotionnelles et divers autres facteurs psychophysiologiques. L'effet de facilitation s'installe progressivement, grossièrement proportionnel à l'intensité du facteur de variation (objectivement appréciable dans le cas de la manœuvre de Jendrassik); il reste involontaire et souvent incontrôlable par le sujet; mais la caractéristique essentielle commune à toutes ces manifestations paraît être leur *généralisation* à toute la musculature, avec cofacilitation des antagonistes et *parallélisme d'évolution* aux divers points interrogés (jumeaux, quadriceps, biceps et triceps brachial).

Nous avons noté également le contraste qui apparaît entre les manifestations de facilitation et celles d'inhibition : effets généraux, involontaires, de la facilitation, se traduisant par l'exaltation concomitante de tous les réflexes et caractère local, orienté et contrôlé par le sujet, des influences inhibitrices dont la généralisation reste liée aux efforts de relaxation plus complète du sujet.

Discussion. — En ce qui concerne les phénomènes de généralisation, la découverte chez l'animal, à la suite de travaux récents ⁽²⁾, de structures sous-corticales responsables d'effets généraux sur toute la motricité, susceptibles de freiner ou d'augmenter le tonus global de l'animal et de mobiliser tout le système moteur, impose le rapprochement avec les manifestations que nous venons de décrire et semble ouvrir de nouvelles perspectives pour la Neurophysiologie humaine.

En ce qui concerne les fluctuations d'amplitude, un nouveau problème se trouve posé : la réaction musculaire obtenue en réponse à une stimulation mécanique du tendon, dans la mesure où l'on peut assimiler les supports nerveux de cette réponse à un arc réflexe simple, peut dépendre, dans ses fluctuations d'amplitude, d'au moins deux facteurs de variabilité : le premier, classiquement invoqué, tient à la variation des influences inhibitrices ou facilitatrices d'origines diverses qui s'exercent au niveau du motoneurone; le second, porte sur les modifications de la volée afférente attribuables aux fluctuations propres de la sensibilité des récepteurs périphériques de tension. Cette seconde vue apparaît justifiée par certains travaux récents ⁽³⁾ qui nous révèlent la dépendance, chez l'animal, de cette sensibilité du fuseau neuromusculaire vis-à-vis d'un système d'innervation particulier dont il semble légitime de supposer l'existence également chez l'Homme.

⁽²⁾ H. W. MAGOUN, *Physiol. Rev.*, **30**, 1950, p. 459-474.

⁽³⁾ C. C. HUNT, *J. Physiol.*, **117**, 1952, p. 359-379.

Nous reviendrons, dans une prochaine Note, sur la part respective éventuelle de ces deux catégories d'influences dans les phénomènes que nous avons décrits.

PHYSIOLOGIE DES INSECTES. — *Théorie du cône cristallin dans la vision en mosaïque chez l'Insecte*. Note (*) de M. MAURICE GOULLIART, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Ayant déterminé chez quelques insectes, les éléments fondamentaux de la lentille cornéulienne, rayons de courbure et indice de réfraction, nous avons constaté que le foyer cornéulien semble tomber trop loin, vers le premier tiers du rhabdome. Une partie antérieure rhabdomienne non fonctionnelle n'étant pas concevable, il s'avère indéniable que le cône cristallin joue un rôle optique qui doit être important. Or, le cône instrument d'optique n'est pas connu, ni étudié en physique, de sorte qu'il reste énigmatique pour le physicien, comme pour le zoologiste.

L'étude optique d'un cône, nous amène aux conclusions que ce dernier est utilisé par l'Insecte *sous forme de prisme*. La partie optique de l'ommatidie serait une combinaison axée de deux instruments totalement différents : la lentille convergente et le cône. Nous ne pouvons dans cette courte Note développer la partie physique, mais nous pouvons dire que les rayons issus d'un point objet strictement axé, qui, sans le cône, donneraient un point image situé sur l'axe principal, donnent après réfraction sur les parois latérales du cône, une simple droite, débutant à la pointe du cône et située sur le prolongement de son axe. Les rayons provenant d'un point objet non strictement axé ne *donnent aucune image* et cela est capital.

En conséquence : 1° Seule une très petite portion de l'objet, la portion théoriquement traversée par l'axe optique ommatidien donnerait une unique droite image axée, débutant à la pointe du cône.

2° Toute image latérale serait supprimée et chaque ommatidie n'analyserait qu'un seul point objet. En somme, le cône agirait comme un excellent diaphragme de champ, permettant l'utilisation intégrale des pleines ouvertures de la cornéule et du cône.

3° L'image rétinienne serait formée de toutes les droites images axées sur tous les axes ommatidiens. La mosaïque image ne se formerait pas sur une simple surface courbe, mais dans un certain espace rétinien.

4° L'image débiterait toujours à la pointe même du cône pour toute radiation, mais l'intensité lumineuse le long de cette droite image serait

(*) Séance du 8 avril 1953.

essentiellement variable. On pourrait étudier les variations de cette intensité lumineuse en fonction de la position de l'objet et de la radiation envisagée.

5° Le cône jouant le rôle de prisme, l'image serait chromatique. Si le point objet est blanc, la droite image sera bleue vers l'avant rouge vers l'arrière, blanchâtre dans sa partie médiane; mais en réalité sa chromaticité est assez complexe. Dans le cas de la vision à l'infini, c'est-à-dire pratiquement au delà de 10 cm, pour l'Insecte, la portion de l'image située immédiatement derrière le cône sera très riche en violet et en proche ultraviolet. Remarquons très justement que, chez les insectes sensibles aux radiations courtes, le rhabdome débute à la pointe même du cône.

6° L'image infrarouge se formera, chez les insectes nocturnes assez loin du sommet du cône. Il semblerait inutile de faire appel à la vision par superposition pour expliquer cette vision nocturne, mais étant donné la très faible luminosité de l'objet, il est intéressant pour certains insectes nocturnes d'utiliser une ouverture beaucoup plus grande que la seule cornéule. Aussi les cornéules voisines peuvent être mises à contribution, un faisceau secondaire subissant alors la réflexion totale, non dans un cristallin conique, mais dans un cristallin type cylindrique ou tronconique fonctionnant comme prisme à réflexion totale. La petite focale image, foyer secondaire, se formant ainsi sur le rhabdome voisin.

7° L'Insecte verrait sans accommodation depuis l'infini jusqu'à un certain punctum proximum, point situé à une distance de l'œil de l'ordre du dixième de millimètre. Tout cela peut être facilement démontré par l'étude de la position de la droite image en fonction de la position de l'objet.

8° La luminosité d'une image droite focale est forcément très inférieure à celle que donnerait un seul point image, mais l'Insecte va tirer parti de cette faible luminosité : les impressions lumineuses sur la rétine seront de très faible durée, comme l'a démontré le physiologiste allemand Autrum (1/300 de seconde chez Apis), ce qui permettra l'analyse des lignes objets balayés par les axes ommatidiens, dans le cas d'un objet en mouvement relatif. Ce découpage de l'objet en lignes par les ensembles cornéule-cône, est comparable à l'analyse d'un objet en Télévision, et chaque portion de ligne balayée par seconde par l'axe ommatidien sera analysée en 300 images différentes chez Apis. Comme il y a chez l'Abeille 180 rangées horizontales d'ommatidies, l'objet sera découpé en 180 lignes dans le cas de la plus mauvaise analyse. Mais c'est ici qu'intervient le cône cristallin : l'objet serait beaucoup plus finement analysé, car il faut tenir compte des 50 rangées verticales d'ommatidies. Théoriquement l'objet serait décomposé en 8 000 lignes chez Apis puisqu'il y a 8 000 ommatidies, mais il est évident que de nombreuses lignes vont se superposer :

tout dépend de leur finesse, c'est-à-dire de l'excellence de fonctionnement du cône, nouvel instrument d'optique.

Notre comparaison avec la télévision s'arrête là, car l'image n'est pas reçue par lignes : l'écran rétinien comporte 8 000 éléments sensibles s'allumant et s'éteignant très rapidement. A cet écran rétinien correspond un écran cérébral de disposition exactement semblable. On peut voir chez Pieris dans le cortex du ganglion optique coupé tangentiellement les arrivées des éléments nerveux placés aux angles de figures hexagonales. Cette image multiponctuelle dans l'espace cérébral est essentiellement variable dans le temps puisqu'elle est susceptible de se modifier 300 fois par seconde. L'œil composé de l'Insecte est donc spécialement conçu pour l'analyse des objets en mouvement relatif et des objets situés à faible distance.

BIOLOGIE. — *Dégénérescence des extrémités du fœtus de Rat provoquée par l'adrénaline*. Note de M. ALFRED JOST, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration intrapéritonéale au fœtus de Rat d'adrénaline en suspension huileuse, provoque une dégénérescence secondaire des extrémités (acroblapsie) à la suite de phénomènes hémorragiques.

Au cours de recherches antérieures il a été constaté que la vasopressine et certains autres extraits hypophysaires, administrés au fœtus de Rat ou de Lapin, provoquent au niveau des extrémités (membres, queue, langue, etc.) des hémorragies suivies de nécrose et pouvant entraîner l'amputation congénitale ou la déformation des extrémités ⁽¹⁾. L'étendue et la gravité de la lésion est fonction de l'âge de l'embryon et de la dose injectée ⁽²⁾, ⁽³⁾.

Ces lésions produites expérimentalement ont été comparées ⁽⁴⁾ à celles qui caractérisent les lignées de souris de Little et Bagg (gène *my*) ou les lapins de Greene et Saxton (gène *br*) et dont le mode d'apparition est similaire. Dans les trois cas les anomalies résultent d'une regression secondaire d'extrémités déjà bien ébauchées, type de lésion que nous avons proposé de nommer « *acroblapsie* » : le phénomène est différent d'une « agénésie », qui correspond à l'absence de formation de l'ébauche. Il n'est pas impossible que les lésions

(1) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1324. On trouvera dans cette Note des indications sur les techniques utilisées.

(2) A. Jost, *Arch. Anat. Histol. Embryol.*, 34, 1951, p. 227.

(3) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1805.

(4) A. Jost, *Endeavour* (sous presse). Le terme d'acroblapsie (de *ἀκρός* = *situé à l'extrémité* et de *βλάπτω* = *nuire à, léser*) avait été proposé aux V^e Journées Cyto-Embryologiques de Louvain (mai 1952).

tératologiques résultent plus souvent qu'on ne l'admet habituellement de phénomènes de régression secondaire d'ébauches déjà constituées.

La nature des premiers phénomènes survenant après l'injection de vasopressine et qui conduisent à des extravasations sanguines et à de fortes hémorragies, incitait à rechercher l'activité d'autres agents hypertenseurs. La présente Note est relative à l'action de l'adrénaline.

L'adrénaline a été administrée au fœtus par injection intrapéritonéale, à travers la paroi utérine, sous forme soit d'un soluté aqueux, soit d'une suspension huileuse du produit cristallisé finement broyé ⁽⁵⁾; les suspensions huileuses sont probablement moins rapidement métabolisées. L'huile seule est sans action.

Tous les fœtus ont été injectés entre 17 jours 7 h et 17 jours 15 h \pm 6 h ⁽⁴⁾ et ont reçu soit dans 1/80 cm³ soit dans 1/40 cm³ des doses variant de 50 γ à 1 γ . Avec les doses les plus fortes on les voit parfois, à travers l'utérus, pâlir dans les instants qui suivent l'injection. Les fœtus sont prélevés et examinés soit 24 h après, ce qui permet d'observer les hémorragies, soit 2, 3 ou 4 jours après, au fur et à mesure que progresse la nécrose.

Les résultats ont été les suivants, lorsque l'adrénaline a été injectée en suspension huileuse :

50 γ : un seul survivant sur 5 fœtus injectés : il présente des lésions prononcées des pattes postérieures et de la queue;

25 γ : 10 survivants sur 17 injectés : tous sont fortement acroblaptiques. Il existe parfois des hématomes sur la tête ou les côtés comme c'est le cas également après l'injection de vasopressine. L'extrémité de la mâchoire inférieure a été atteinte plus souvent que la langue : un fœtus a, quatre jours après l'injection, une mâchoire inférieure fortement raccourcie. Enfin certains fœtus sont œdématiés.

10 γ et 5 γ : 8 survivants sur 10 injectés. Les lésions atteignent les doigts de la main ou du pied, sur un nombre variable d'extrémités; la queue n'a été lésée que pour la dose la plus forte.

1 γ ; 5 survivants sur 6 injectés : 3 ont des anomalies légères sur certains doigts seulement, 2 sont indemmes.

1 γ d'adrénaline + 1 mg de cortisone : deux fœtus sont indemmes, le troisième a des lésions liminaires. Le mélange n'a pas été plus efficace que 1 γ d'adrénaline seule; l'action de la cortisone seule (de 1 à 4 mg) est inconstante et faible.

La dose liminaire pour le fœtus de 17 jours, dans les conditions d'administration utilisées ⁽⁶⁾, paraît donc être de 1 γ ; des doses plus fortes produisent une acroblapsie plus grave. Ni l'examen macroscopique des extrémités lésées, ni l'étude histologique réalisée dans un petit nombre de cas seulement, n'ont

⁽⁵⁾ L'adrénaline cristallisée utilisée au cours de ces recherches nous a été offerte par les Laboratoires Clin.

⁽⁶⁾ Quatre fœtus seulement sur 14 ont survécu à l'injection d'une solution aqueuse à la dose de 50 γ et de 25 γ , et n'ont que des lésions relativement peu étendues.

révélé de différence significative entre les lésions produites par la vasopressine et celles dues à l'adrénaline.

Enfin trois rates pleines ont reçu sous la peau, au cours du 15^e jour de la grossesse, soit 1 mg, soit 2 mg d'adrénaline en suspension huileuse. Deux autres rates pleines de 16 jours, ont été placées au frigidaire à 6° C pendant 33 heures, pour provoquer une décharge d'adrénaline dans l'organisme maternel. Les fœtus de ces cinq rates n'ont montré aucune lésion caractérisée.

Il est encore trop tôt pour essayer d'interpréter le mécanisme intime d'apparition des lésions, et des recherches sont en cours, destinées à analyser l'action d'autres substances modifiant la pression sanguine ou la résistance capillaire. Mais les présentes observations montrent à nouveau qu'il est possible de provoquer, sous des influences humorales, des lésions des extrémités ressemblant à celles qui caractérisent les Lapins *br* ou les Souris *my*, et il est sûr que ces lésions apparaissent et évoluent localement. On sait qu'au sujet des Souris de la lignée de Little et Bagg, Bonnevie (⁷) a fondé, sur des bases bien fragiles, la théorie de la migration sous-cutanée de bulles myélencéphaliques qui se déplaceraient jusqu'au niveau des extrémités où elles deviendraient tératogènes. Les recherches expérimentales déjà rapportées et d'autres sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement ne plaident guère en faveur d'une telle conception.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dégradation du diacétyl par un extrait enzymatique bactérien*. Note de M. JEAN-PAUL AUBERT et M^{lle} JACQUELINE MILLET, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Au cours de notre étude sur la dégradation du 2.3 butanediol par les microbes avec une souche de *Neisseria winogradskyi*, nous nous sommes aperçus que l'extrait enzymatique obtenu par ultrasonation des bactéries, qui contient la butanediol déshydrogénase et la glucose oxydase déjà étudiées (¹), (²), forme de l'acide acétique à partir de l'acétoïne et du diacétyl. Le problème posé consiste donc à savoir s'il existe un système coupant l'acétoïne et un autre le diacétyl, ou si l'acétoïne est un précurseur du diacétyl. Nous n'avons réussi pour l'instant qu'à obtenir un extrait purifié qui attaque le diacétyl et non l'acétoïne et dont l'étude fait l'objet de la présente Note. Cependant on peut déjà présumer de cette étude qu'il existe un autre système capable de couper directement l'acétoïne.

Préparation de l'extrait. — Les bactéries sont cultivées en milieu synthétique liquide contenant le 2.3 butanediol comme seul aliment carboné. Un volume

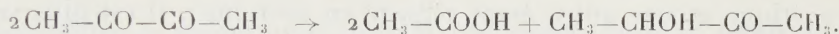
(⁷) *J. of exper. Zool.*, **67**, 1934, p. 443; voir aussi note (⁴).

(¹) J. P. AUBERT et R. GAVARD, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1320.

(²) J. P. AUBERT, G. MILHAUD et R. GAVARD, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1165.

d'extrait brut obtenu après centrifugation de la suspension microbienne ultrasonnée est versé dans 2 vol d'acétone contenant 0,2 vol d'acide acétique N à la température ordinaire. Après 10 mn le précipité est centrifugé, lavé à l'acétone et séché sous vide. La poudre est reprise par 1 vol d'eau, la suspension est centrifugée à haute vitesse, et le surnageant est dialysé 24 h à 1° contre eau bidistillée. On obtient ainsi un extrait purifié (0,2 mg d'azote/ml) qui contient 80 % de l'activité totale de l'extrait brut (2,5 mg d'azote/ml) et qui est débarrassé des autres enzymes connus existant dans l'extrait brut.

La réaction réalisée par l'extrait est la suivante :



Cette réaction a déjà été étudiée par Green et coll. ⁽³⁾ avec une diacétyle mutase associée à des particules extraite de cœur de porc. Nos résultats diffèrent sensiblement de ceux de Green, ainsi que l'interprétation du mécanisme.

La réaction est suivie par mesure du dégagement de CO_2 à partir d'un tampon bicarbonate à l'appareil de Warburg en atmosphère N_2CO_2 à 37°.

Recherches des cofacteurs. — On ajoute à l'extrait purifié amené à 0° une solution de chlorhydrate de cystéine 0,1 M jusqu'à ce que la concentration finale en cystéine soit $5 \cdot 10^{-3}$ M (pH 3,7). Le précipité est centrifugé et repris dans 1/3 du volume initial d'une solution de glutathion $5 \cdot 10^{-3}$ M, l'addition de quelques gouttes d'une solution de *tris*-(hydroxyméthyl) aminométhane M jusqu'à la neutralité permet la dissolution du précipité. Cet extrait inactif sur le diacétyle ne l'attaque à nouveau qu'après addition de diphosphothiamine (DPT) et de Mg^{++} ou Mn^{++} (voir tableau). Les constantes de dissociation sont $1 \cdot 10^{-6}$ M pour la DPT et $0,8 \cdot 10^{-3}$ M pour le Mg^{++} .

Formation de l'acétoïne à partir de l'acétaldéhyde. — L'extrait purifié est capable de synthétiser l'acétoïne à partir de l'acétaldéhyde. L'extrait fractionné en pH acide ne réalise cette synthèse qu'après addition de DPT (voir tableau). La formation d'acétoïne à partir de l'acétaldéhyde est beaucoup moins intense qu'à partir du diacétyle, le rapport d'activité est environ 1/20, sans doute parce que, à partir du diacétyle, l'acétaldéhyde formée se trouve sous une forme complexe plus active que l'acétaldéhyde libre.

TABLEAU.

Acétoïne formée (μ mol.).

Substrat.	Extrait purifié.	Seul.	Extrait fractionné en pH acide.		
			+Mg(100 μ g).	+DPT(100 μ g).	+Mg+DPT.
Diacétyle.....	5,5	0,15	0,35	0,35	2,0
Acétaldéhyde...	2,2	0	0	0,29	0,31

(3) D. E. GREEN, P. K. STUMPF et K. ZARUDNAYA, *J. Biol. Chem.*, **167**, 1947, p. 811.

Diacétyle : 0,5 ml d'extrait. Conc. en substrat : 0,04 M. Vol. fin. : 2,0 ml
pH 7,6. Temps d'incubation : 30 mn. $T = 37^{\circ}$.

Acétaldéhyde : 1 ml d'extrait. Conc. en substrat : 0,09 M. Vol. fin. : 2,5 ml.
pH 7,0. Temps d'incubation : 1 h 30 mn. $T = 37^{\circ}$.

Inhibiteurs. — Les seuls inhibiteurs puissants sont les métaux lourds, à $1 \cdot 10^{-4}$ M l'argent inhibe complètement. La *dl* acétoïne détermine également une inhibition sensible : 75 % à 0,05 M et 27 % à 0,005 M.

Discussion. — Contrairement à la conception de Green qui voit dans cette réaction une oxydo-réduction (1 mol de diacétyle étant oxydée en 2 mol d'acide acétique et une autre étant réduite en acétoïne), il est plus vraisemblable de penser que la molécule est coupée en acide acétique et en acétaldéhyde, ou une forme plus active, qui se condense en acétoïne par un mécanisme comparable à celui étudié récemment avec l' α -carboxylase de germe de blé (⁴).

L'extrait brut sur acétoïne déterminant la production d'une molécule d'acide par molécule d'acétoïne disparue, l'acétoïne étant d'autre part un inhibiteur relativement puissant de l'enzyme attaquant le diacétyle, il est peu probable que dans la chaîne de dégradation du 2.3-butanediol l'acétoïne soit un précurseur du diacétyle par simple déshydrogénation, du moins s'il n'existe dans le microbe que le type de dégradation étudié dans cette Note qui représente plutôt une voie latérale.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

(⁴) T. P. SINGER et J. PENSKEY, *Bioch. Bioph. Acta*, **9**, 1952, p. 316.

ERRATA.

(Comptes rendus du 2 février 1953.)

Note présentée le même jour, de MM. *Raymond Quelet* et *Émile Frainnet*, Utilisation de la réaction de Leuckart pour la synthèse de l'éther méthylique de la diphenyl-1.2 éthanamine. Séparation des inverses optiques :

Page 494, 23^e ligne, *au lieu de* mélange des *l*-tartrates, *lire* mélange des amines.

(Comptes rendus du 9 février 1953.)

Note présentée le 2 février 1953, de M. *Félix Trombe*, Observations sur les propriétés magnétiques du dysprosium métallique :

Page 592, légende de la figure, *au lieu de*

□ $H_c = 4350$ Oe

○ $H_c = 6350$ Oe

△ $H_c = 7800$ Oe,

lire

△ $H_c = 4350$ Oe

○ $H_c = 6350$ Oe

□ $H_c = 7800$ Oe.

(Comptes rendus du 30 mars 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Maurice Bariéty* et M^{lle} *Denyse Kohler*, Sur l'existence d'un facteur histaminique dans le déterminisme de l'œdème pulmonaire aigu adrénalinique chez le Lapin :

Page 1391, 18^e ligne, *au lieu de* 3 à 4 mn, *lire* 3 à 10 mn.

(Comptes rendus du 30 mars 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *King Lai Hiong*, Un théorème général relatif à la croissance des fonctions holomorphes et privées de zéros dans le cercle unité et un nouveau critère de normalité pour une famille de fonctions holomorphes ou méromorphes :

Page 1323, 9^e ligne, *au lieu de* on a ou bien, *lire* on a, en posant $|z| = r$, ou bien.

» » à la fin de la 11^e ligne, *ajouter* pour $r \geq r_0$.

» » 5^e ligne en remontant, *au lieu de* si $\lambda < 2$ et $s > \lambda + 1$, *lire* si $\lambda < 3$ et $s = \lambda + \varepsilon$.

Page 1324, 1^{re} ligne, avant le mot et *ajouter* H, K sont des constantes numériques.

